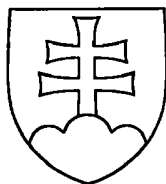


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 29. 6. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 09/112 573
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 9. 7. 1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: US
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 10. 7. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 07/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/EP99/04487
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO00/02940

(21) Číslo dokumentu:

2010-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C08G 18/10

C08G 18/48

C08J 9/30

(71) Prihlasovateľ: **BAYER ANTWERPEN N. V., Antwerpen, BE;**

(72) Pôvodca: **Younes Usama E., West Chester, PA, US;**
Allen Gary L., Windfield, WV, US;
Barksby Nigel, Dunbar, WV, US;

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Mikrobunkové polyuretánové elastoméry napenené trvalo plynými látkami**

(57) Anotácia:

Opisujú sa mikrobunkové polyuretánové elastoméry s veľmi zníženým obsahom močovínových väzieb alebo celkom bez močovínových väzieb, ktoré je možné vyrobiť bez použitia organických fyzikálnych nadúvadiel napenením peniteľnej zmesi obsahujúcej izokyanátové reaktívne polyoly, činidlá na predlžovanie reťazca a peniteľnú izokyanátovú zložku, pričom uvedená izokyanátová zložka sa získava reakciou stechiometrického prebytku di- alebo polyizokyanátu s polyolovou zložkou obsahujúcou ultra nízko nenasýtený polyol.

SK 2010-2000 A3

MIKROBUNKOVÉ POLYURETÁNOVÉ ELASTOMÉRY NAPENENÉ TRVALO PLYNNÝMI LÁTKAMI

Oblasť techniky

Predmetný vynález sa týka napenených mikrobunkových polyuretánových elastomérov. Konkrétnejšie sa predmetný vynález týka mikrobunkových polyuretánových elastomérov vyrobených z nízko nenasýtených polyoxyalkylénových polyéterov a napenených trvalo plynými látkami. Mikrobunkové elastoméry podľa tohto vynálezu sa vhodne používajú ako zložky podrážok topánok.

Doterajší stav techniky

Mikrobunkové polyuretánové elastoméry nachádzajú široké uplatnenie a používajú sa napríklad ako tlmiče absorbujúce energiu, ako súčasti automobilov, ako sú opierky hlavy a opierky na ruky, a najmä ako zložky podrážok topánok. Pred schválením Montrealského protokolu bolo možné používať ako nadúvadlo pri výrobe mnohých mikrobunkových elastomérov, ktoré boli charakteristické veľmi jemnou bunkovou štruktúrou, prchavé uhľovodíky, ako je CFC-11, CFC-22, dichlórmétán, a pod.. Avšak prísne obmedzenia uvalené na použitie halogénových uhľovodíkov a vzrastajúce obavy z poškodenia životného prostredia spojené s použitím organických nadúvadiel, ktoré sú pre životné prostredie omnoho prijateľnejšie, si vynútilo vyvinutie mikrobunkových elastomérov, ku ktorých nadúvaniu sa používa voda.

Pri výrobe mikrobunkových elastomérov nadúvaných vodou reaguje voda, ktorá je prítomná v zmesi, s časťou izokyanátovej zložky, čím dochádza ku vzniku amínu a oxidu uhličitého, ktorý slúži ako nadúvadlo. Avšak takto vzniknutý amín reaguje s ďalším podielom izokyanátu, čím vznikajú vo vnútri polyméru močovínové väzby. Takto vyrobený mikrobunkový elastomér teda nie je polyuretánový elastomér, ale polyuretán/močovinový elastomér obsahujúci

v podstate tvrdý segment močovínových väzieb. Takéto elastoméry sú veľmi často tvrdšie a menej elastické, ako ich polyuretánové náprotivky.

Pružné polyuretánové peny, ktoré sa používajú ako spodné vrstvy kobercov a ako podkladový materiál pod koberce, sa napeňujú vzduchom, avšak takéto peny nie je možné označiť ako mikrobunkové. Veľkosť bunky v takto vyrobených penách je pomerne veľká, čo sa prejavuje ich omnoho nižšou hustotou, ktorých hodnota sa pohybuje napríklad v rozpätí od približne 0,015 gramu/cm³ do približne 0,09 gramu/cm³, a do uvedených systémov sa pridáva veľké množstvo plnív na zvýšenie ich zaťažiteľnosti. Prítomnosť buniek so značnou veľkosťou, ktoré musia takéto peny obsahovať, v spojení s roztieračmi a podobnými zariadeniami, používanými na zníženie výšky peny, vedie k výraznému stupňu zrútenia bunkovej štruktúry danej peny. Ku vzniku veľkých buniek a ku sklonu k zrúteniu takýchto penových štruktúr ďalej prispieva pomerne nízka viskozita uvedených pružných napenených penových systémov. Zrútenie penovej štruktúry nie je možné tolerovať u tvarovaných mikrobunkových elastomérov a uvedené zmesi, ktoré sa používajú pri výrobe napenených podkladových vrstiev kobercov, nie sú teda vhodné na výrobu mikrobunkových elastomérov.

V súčasnej dobe teda existuje dopyt po takých mikrobunkových elastoméroch, ktoré by dosahovali len uretanové väzby, alebo v podstate len uretanové väzby s len veľmi malým množstvom močovínových väzieb, pričom pri ich výrobe by nedochádzalo k použitiu prchavých organických nadúvadiel. Ďalej existuje dopyt po polyuretánových mikrobunkových elastoméroch, ktoré by vykazovali zlepšenú pevnosť v dotrhávaní v porovnaní s vodou nadúvanými polyuretán/močovinovými mikrobunkovými elastomérmi o približne rovnakej hustote.

Podstata vynálezu

Predmetný vynález sa týka napenených mikrobunkových elastomérov vyrobených napenením základných reaktívnych zložiek, ktoré vytvárajú polyuretán, neorganickou, trvalo plynou látkou v prítomnosti povrchovo

aktívneho činidla, ktoré podporuje napeňovanie; a napenených polyuretán/močovinových mikrobunkových elastomérov, ktoré obsahujú omnoho menej močovinových skupín ako porovnateľné vodou nadúvané polyuretán/močovinové mikrobunkové elastoméry. Pri vytváraní kompozícií podľa tohto vynálezu môžu byť časti A a B tejto zmesi napenené zvlášť, takto vzniknuté dve peny môžu byť spojené a ďalej spracované zodpovedajúcim spôsobom. Výsledné polyuretánové a polyuretán/močovinové mikrobunkové elastoméry podľa predmetného vynálezu majú trochu neočakávane zvýšenú pevnosť v dotrhávaní pokiaľ podstatná časť polyoxypropylénovej polyolovej časti vopred pripraveného polyméru s koncovými izokyanátovými skupinami (v ďalšom texte označovaným ako prepolymér s koncovými izokyanátovými skupinami), ktorý sa používa na výrobu elastomérov podľa predmetného vynálezu, je tvorený nízko nenasýteným polyoxypropylénovým polyolom.

Mikrobunkové polyuretánové elastoméry podľa predmetného vynálezu sa vyrábajú napenením mikrobunkovo peniteľných polyuretánových reaktívnych zložiek, ktoré sa obvykle privádzajú vo forme aspoň dvoch prúdov reaktívnych zložiek: prúdu polyméru, ktorý obsahuje izokyanát-reaktívnu polyolovú zmes, a prúdu izokyanátu, ktorý obsahuje jeden alebo viac peniteľných di- a/alebo polyizokyanátových prepolymérov, kvazi-prepolymérov, alebo ich zmesi, prípadne spolu s jedným alebo viacerými di- alebo polyizokyanátmi.

Polymérna časť podľa predmetného vynálezu (označovaná ako časť B) obsahuje minimálne jeden alebo viac izokyanát-reaktívnych polyolov a/alebo polymérnych polyolov a výhodne činidlo na predlžovanie reťazca. Skupina prípadne používaných ďalších zložiek zahŕňa katalyzátory, sieťovacie činidlá, farbivá, plnivá a ostatné bežne používané prísady. Obvykle musí byť rovnako prítomné povrchovo aktívne činidlo podporujúce napeňovanie. Vhodnými izokyanát-reaktívnymi polyolmi sú nízko nenasýtené polyoxypropylénové polyoly, ktorých ekvivalentná hmotnosť je v rozpätí od 1000 Daltonov (Da) do 6000 Daltonov (Da), výhodne od 1500 Daltonov (Da) do 5000 Daltonov (Da) a výhodnejšie od 1500 Daltonov (Da) do 3000 Daltonov (Da). Nenasýtenosť týchto polyolov musí byť menšia ako 0,015 miliekvivalenta/gram (meg/g), výhodne menšia ako 0,10 miliekvivalenta/gram a výhodnejšie približne 0,007

miliiekvivalenta/gram alebo menej. Molekulové hmotnosti a ekvivalentné hmotnosti, ktoré sú tu udávané v Daltonoch (Da) sú, pokiaľ nie je uvedené inak, číselne priemerné hodnoty ekvivalentných a molekulových hmotností. Skupina vhodných polyolov zahŕňa polyoxyalkylénové polyoly, ktorých nominálna funkcionálna je od približne 2 do približne 8. Pojmom „nominálna funkcionálna“, sa rozumie teoretická funkcionálna, t.zn. funkcionálna východiskovej zlúčeniny použitej pri výrobe uvedeného polyolu. Obvykle sa používajú zmesi polyoxyalkylénových polyolov, ktorých priemerná funkcionálna je výhodne v rozpätí od 2 do približne 4 a ich priemerná ekvivalentná hmotnosť je výhodne väčšia ako približne 1000 Daltonov.

Polyoxyalkylénovými polyolmi používanými podľa predmetného vynálezu sú výhodne polyoxypropylénové homopolymerné polyoly, alebo polyoxypropylénové polyoly obsahujúce až približne 30 hmotnostných percent oxyetylénových skupín, pričom tieto oxyetylénové skupiny sú staticky rozptýlené v celom polymérnom reťazci, alebo umiestnené na koncoch uvedeného polymérneho reťazca ako polyoxyetylénové konce. Pri uskutočňovaní predmetného vynálezu je rovnako možné použiť polyoly obsahujúce ako vnútorné (štatisticky a/alebo blokovo rozložené) oxyetylénové skupiny, tak vonkajšie (koncové) oxyetylénové bloky. Podľa predmetného vynálezu je rovnako možné použiť polyoly vyrobené z vyšších alkylénoxidov, napríklad z 1,2-butylenoxidu alebo 2,3-butylenoxidu, oxetanu, alebo tetrahydrofuránu, pokiaľ sa tieto polyoly používajú v spojení s nízko nenasýtenými polyoxypropylénovými polyolmi podľa tohto vynálezu. Pri uskutočňovaní predmetného vynálezu je rovnako možné použiť ako minoritné zložky polyesterové polyoly.

Skupina vhodných polyoxyalkylénových polyéterových polyolov zahŕňa di- a trifunkčné polyoly vyrobené oxialkyláciou difunkčných východiskových látok, ako je propylénglykol, dipropylénglykol, etylénglykol, dietylénglykol, 1,4-butándiol a pod., alebo trifunkčných východiskových látok, ako je glycerín a trimetylolpropán, pričom uvedené príklady v žiadnom prípade neobmedzujú skupinu východiskových látok použiteľných pri výrobe uvedených polyoxyalkylénových polyéterových polyolov. Polyoly s nízkou nenasýtenosťou ,

t.zn. polyoly, ktorých nenasýtenosť, stanovená podľa štandardu ASTM D-2849-69 „Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials,, je v rozpätí od 0,012 miliekvivalentu/gram do 0,020 miliekvivalentu/gram, je možné pripraviť pomocou katalyzátorov na báze kyanidového komplexu obsahujúcich dva atómy kovu, ako sú katalyzátory popísané v patentoch Spojených štátov amerických číslo US 5 158 922; US 5 470 813; US 5 482 908 a US 5 545 601.

Avšak najvýhodnejšie sa podľa predmetného vynálezu používajú ultra nízko nenasýtené polyoxyalkylénové polyoly, ktorých miera nenasýtenosti je menšia ako približne 0,010 miliekvivalentu/gram a obvykle je v rozpätí od 0,003 miliekvivalentu/gram do 0,007 miliekvivalentu/gram, ktorých syntéza bola umožnená použitím katalyzátorov na báze kyanidového komplexu obsahujúceho dva atómy kovu (katalyzátorov DMC) spôsobmi popísanými v patentoch Spojených štátov amerických číslo US 5 470 812; US 5 482 908 a US 5 545 601 a US 5 689 012.

Diskontinuálne i kontinuálne procesy, pri ktorých sa používajú takéto katalyzátory, boli popísané v súbežne prejednávanej prihláške patentu Spojených štátov amerických sériového čísla 08/597 781 a v patente Spojených štátov amerických číslo US 5 689 012. Uvedené polyoxyalkylénové polyéterové polyoly sú komerčne dostupné pod obchodným názvom ACCLAIM® od firmy ARCO Chemical Company. Obsah vyššie uvedených patentov je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál.

Pri výrobe peny podľa predmetného vynálezu je rovnako možné použiť polymérne polyoly. Polymérne polyoly sú polyoxyalkylénové polyoly, polyesterové polyoly, alebo iné základné polyoly obsahujúce jemne rozptýlenú pevnú polymérnu fázu. Pre tento účel je možné použiť polyméry obsahujúce pevné fázy vzniknuté reakciami izokyanátov s rôznymi reaktívnymi zlúčeninami, ako sú di- a trialkanolamíny (tzv. „PIPA polyoly,,), hydrazin, (tzv. „PHD polyoly,,) a ďalšie, ktorých skupina zahŕňa polymočovinové („PUD,,) a polyizokyanátové („PID) disperzie. Avšak výhodnými polymérnymi polyolmi sú vinylové polymérne polyoly, ktoré je možné pripraviť in situ polymerizáciou jedného alebo viacerých vinylových monomérov v prítomnosti vhodného iniciátora vinylovej polymerizácie. Skupina výhodných vinylových monomérov zahŕňa styren,

akrylonitril, α -metylstyren, metylmetakrylát a pod., bez obmedzenia na uvedené príklady. Najvýhodnejšie sa používa akrylonitril a styren, prípadne s minoritným podielom ďalších monomérov. Obsah pevnej fázy v uvedených polymérnych polyoloch sa môže pohybovať v rozpätí od približne 5 hmotnostných percent do približne 70 hmotnostných percent, pričom výhodne tieto polymérne polyoly obsahujú od 20 hmotnostných percent do 50 hmotnostných percent pevnej fázy. Spôsoby výroby rôznych polymérnych polyolov sú v danej oblasti techniky dobre známe a mnoho rôznych takýchto polymérnych polyolov je komerčne dostupných. V najvýhodnejšom uskutočnení sú uvedenými základnými polyolmi týchto polymérnych polyolov nízko alebo ultra nízko nenasýtené polyoxyalkylénové polyéterové polyoly.

Okrem polyolov a polymérnych polyolov obsahuje výhodne polymérna časť podľa predmetného vynálezu (označovaná ako časť B) minimálne 50 ekvivalentných percent, vzťahujúc na obsah voľných izokyanátových skupín v izokyanátovej časti podľa predmetného vynálezu (označované ako časť A), jedného alebo viacerých činidiel na predlžovanie reťazca s nízkou molekulovou hmotnosťou, výhodne takých činidiel na predlžovanie reťazca, ktorých molekulová hmotnosť je menšia ako 300 Daltonov. Skupina vhodných činidiel na predlžovanie reťazca zahŕňa difunkčné zlúčeniny, ako je etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol, tripropylénglykol, 1,3-propándiol, 1,4-butándiol, 2,2,4-trimetylpentándiol, 1,4-cyklohexándiol, 1,4-cyklohexándimetanol, 1,6-hexándiol a pod. Najvýhodnejším činidlom na predlžovanie reťazca je 1,4-butándiol. Pri uskutočňovaní predmetného vynálezu je rovnako možné použiť zmes činidiel na predlžovanie reťazca.

Katalyzátor/katalyzátory je/sú za normálnych podmienok obsiahnuté v polymérnej časti zmesi podľa predmetného vynálezu. Vhodnými katalyzátormi sú bežne používané katalyzátory podporujúce vznik uretánov, ako sú rôzne katalyzátory na báze cínu, t.zn. dibutylcindilaurát, dibutylcindiacetát, oktanoát cínu a pod.. Je rovnako možné použiť katalyzátory na báze amínov, ako je diazabicyklooktán. Pokiaľ sa používajú výhodne zmesi podľa tohto vynálezu, ktoré neobsahujú v podstate žiadnu vodu, nemusí byť použitý nadúvací katalyzátor, ktorý urýchľuje reakciu vody s izokyanátom, a ktorého prítomnosť je

obvykle nevyhnutná pri výrobe mikrobunkových polyuretán/močovinových elastomérov nadúvaných vodou. Pokiaľ sa používajú nižšie popísané zmesi obsahujúce určité množstvo vody, mala by uvedená zmes obsahovať rovnako nadúvací katalyzátor, ako je diazabicyklo[2.2.2]oktán, alebo iný katalyzátor, ktorý katalyzuje reakciu izokyanátu s vodou. Druh katalyzátorov a ich množstvo môže ľahko zvoliť odborník v oblasti výroby mikrobunkových polyuretánových elastomérov.

Hoci výhodné zmesi podľa predmetného vynálezu neobsahujú v podstate žiadnu vodu, t. zn. do týchto zmesí nie je zámerne pridávaná žiadna voda, ktorá by tu slúžila ako nadúvadlo, polymérna časť uvedenej zmesi môže obsahovať veľmi malé, nižšie definované, množstvo vody. Polyuretánové reakčné činidlá, ktoré sú bežne dodávané, najmä polyoly, činidlá na predlžovanie reťazca a sieťovacie činidlá, často obsahujú veľmi malé množstvo vody. Avšak toto množstvo je tak malé, že nedochádza k pozorovateľnému nadúvaniu a bez pridania reaktívneho alebo nereaktívneho nadúvadla alebo peniaceho činidla by ich použitím došlo ku vzniku len polyuretánov neobsahujúcich žiadne bunky.

Pri výrobe vodou nadúvaných mikrobunkových polyuretán/močovinových pien sa do zmesi pridáva voda v množstve od približne 0,05 dielu vody na 100 dielov zmesi polymér/izokyanát do približne 0,5 dielu vody na 100 dielov zmesi polymér/izokyanát. Pomocou takéhoto množstva vody je možné vyrobiť napríklad mikrobunkové peny, ktorých hustota sa pohybuje v rozpätí od približne 0,8 gramu/cm³ do približne 0,2 gramu/cm³. Podľa tohto vynálezu môžu byť vo výhodnom uskutočnení vyrobené celopolyuretanové mikrobunkové peny s rovnakým rozpätím hustoty, a to bez použitia akéhokoľvek množstva vody ako nadúvadla. Peny podľa predmetného vynálezu neobsahujú v podstate žiadne močovínové skupiny. Avšak v prípade, kedy je možné pri konkrétnom použití peny podľa predmetného vynálezu tolerovať menšie množstvo močovinových skupín, je možné do zmesi podľa tohto vynálezu pridávať rovnako menšie množstvo vody. Uvedené „menšie„ množstvo vody je možné definovať ako 50 hmotnostných percent alebo menej, vzťahujúc na množstvo vody, ktoré by bolo

potrebné na výrobu mikrobunkového elastoméru s rovnakou hustotou bez napenenia.

Vyššie uvedený popis je možné lepšie pochopiť na nasledujúcom ilustračnom príklade. Pokiaľ pridaním 0,1 dielu vody na 100 dielov celej elastomérskej zmesi dôjde ku vzniku mikrobunkového elastoméru, ktorého konečná hustota je, bez napenenia, približne $0,70 \text{ gramu/cm}^3$, potom „menšie„ množstvo vody pridávané do uvedenej zmesi bude 0,05 dielu alebo menšie. Ďalšie mikrobunky a/alebo väčšie mikrobunky, potrebné na dosiahnutie uvedenej konečnej hustoty, vzniknú napenením. Takto vyrobený elastomér bude teda obsahovať ďaleko menej močovínových skupín, ako elastomér, ktorý je nadúvaný len vodou, a je teda možné očakávať, že bude mať výrazne iné fyzikálne vlastnosti, najmä vyššiu ťažnosť a vyššiu pevnosť v dotrhávaní. Takýto elastomér, ktorý obsahuje výrazne menší podiel močovínových väzieb ako polyuretán/močovinový elastomér nadúvaný len vodou, ktorého hustota je podobná, je stále považovaný, v zmysle, v akom je tento pojem používaný v tomto texte, za polyuretánový mikrobunkový elastomér a nie za polyuretán/močovinový elastomér.

Hoci až doposiaľ boli izokyanát-reaktívne zložky popisované ako „časť B„ alebo „polymérna časť„ zmesi podľa predmetného vynálezu, nemala by byť táto terminológia interpretovaná v tom zmysle, že izokyanátové reaktívne zložky je treba zmiesiť do jedinej zložky. I keď je tento postup samozrejme možný a v niektorých prípadoch môže byť i výhodný, je pravdepodobné, že pri vysokokapacitnej výrobe môžu byť rôzne polymérne zložky privádzané do zmiešavacej hlavy dodávanej spoločnosťou Henneke, Kraus-Maffei a inými výrobcami. Spojené prúdy polymérnej časti môžu byť následne napenené a spojené s penou z časti A, alebo časť A (tvorená spojenými alebo oddelenými izokyanátovými zložkami) môže byť pridávaná ako zvlášťne prúdy spolu so zložkami časti B a napenená.

Uvedená izokyanátová zložka, ktorá sa používa na prípravu prepolymerov s koncovými izokyanátovými skupinami a kvazi-prepolymerov s koncovými izokyanátovými skupinami môže byť vybraná zo skupiny organických alifatických a aromatických di- a polyizokyanátov, ktoré sa

používajú na výrobu polyuretánových polymérov. Ako konkrétny príklad vhodných izokyanátových zlúčenín je možné uviesť aromatické izokyanáty, ako je 2,4-toluéndiizokyanát, 2,6-toluéndiizokyanát a ich zmesi; rôzne metyléndifenylné diizokyanáty (MDI), ktorých skupina zahŕňa 2,2'-metyléndifenylné diizokyanát (MDI), 2,4'-metyléndifenylné diizokyanát (MDI) a 4,4'-metyléndifenylné diizokyanát (MDI) a ich rôzne zmesi; modifikované aromatické izokyanáty, ako sú aromatické izokyanáty pripravené vzájomnou reakciou izokyanátov alebo reakciou izokyanátov s nízkomolekulárnymi alebo oligomérnymi zlúčeninami, najmä s karbodiimidom, uretdionom a uretánom modifikovaným metyléndifenylné diizokyanátom (MDI); polymérne metyléndifenylné diizokyanáty (MDI); a rôzne alifatické a cykloalifatické izokyanáty, ako je 1,6-hexándiizokyanát, 1,8-oktándiizokyanát, 2,4-metylcyklohexándiizokyanát, 2,6-metylcyklohexándiizokyanát, 2,2',-dicyklohexylmetándiizokyanát, 2,4'-dicyklohexylmetándiizokyanát, 4,4'-dicyklohexylmetándiizokyanát a izoforondiizokyanát, bez obmedzenia na uvedené príklady. Rovnako je možné použiť modifikované alifatické a cykloalifatické izokyanáty.

Výhodne sa podľa predmetného vynálezu používajú prepolyméry s koncovými izokyanátovými skupinami vyrobenými reakciou stechiomerického prebytku di- alebo polyizokyanátov s polyoxyalkylénglykolom alebo zmesou jedného alebo viacerých polyoxyalkylénglykolov s vyššími funkčnými oxyalkylovými zlúčeninami. Priemerná nominálna funkcionálna je výhodne v rozpätí od približne 2,0 do približne 2,2 a výhodnejšie je približne 2,0. Skupina vhodných glykolov zahŕňa polyoxypropylénglykoly; polyoxypropylénglykoly, ktoré ďalej obsahujú až 30 hmotnostných percent oxyetylénových skupín vo forme vnútorného a/alebo vonkajšieho oxyetylénového bloku a/alebo vo forme oxyetylénových skupín štatisticky rozdelených vo vnútri štruktúry uvedeného polyoxypropylénglykolu; a polytetrametyléneterglykolu (PTMEG). Uvedené polyoxyalkylénové polyolové zložky môžu obsahovať menšie množstvo polyesterových diolov, polykaprolaktónových diolov a podobných zlúčenín. Molekulová hmotnosť izokyanát-reaktívnej zložky podľa predmetného vynálezu je v rozpätí od približne 1000 Daltonov do približne 15000 Daltonov,

výhodnejšie v rozpätí od približne 1000 Daltonov do približne 8000 Daltonov a najvýhodnejšie v rozpätí od približne 2000 Daltonov do približne 4000 Daltonov. Najvýhodnejšie sa používajú ultra nízko nenasýtené polyoxypropylénové homopolymérne glykoly a ultra nízko nenasýtené polyoxypropylén/polyoxyetylénové kopolymérne glykoly obsahujúce vo vnútri svojej štruktúry štatisticky rozptýlené oxyetylénové skupiny, pričom uvedené polyoxypropylén/polyoxyetylénové kopolymérne glykoly obsahujúce vo vnútri svojej štruktúry štatisticky rozptýlené oxyetylénové skupiny sa výhodne pripravujú vyššie popísanou polymerizáciou katalyzovanou katalyzátormi na báze kyanidového komplexu, obsahujúcich dva atómy kovu (DMC).

Prepolyméry s koncovými izokyanátovými skupinami podľa predmetného vynálezu by mali obsahovať od približne 2 hmotnostných percent do približne 18 hmotnostných percent izokyanátových skupín, výhodne od 4 hmotnostných percent do 12 hmotnostných percent izokyanátových skupín a najvýhodnejšie od približne 6 hmotnostných percent do približne 10 hmotnostných percent izokyanátových skupín. Ďalej je možné pri procese podľa predmetného vynálezu používať nízkoviskozitné izokyanáty, ako sú napríklad tolylendiizokyanáty (TDI) a metyléndifenyléndiizokyanáty (MDI), pričom pri uvedenom procese sú jednotlivé zložky alebo oddelené časti A a B najprv spolu zmiešané a až potom dochádza k ich napeneniu, a to samozrejme za predpokladu, že výsledná zmes polyolov, nízkoviskozitných izokyanátov, činidiel na predlžovanie reťazca a podobných zlúčenín má viskozitu umožňujúcu napenenie, takže jej napenením vzniká stabilná, nepadajúca pena. Avšak pri výrobe elastomérov s vopred stanovenými fyzikálnymi vlastnosťami je obvykle nevyhnutné používať prepolyméry s koncovými izokyanátovými skupinami. Pri uskutočnení predmetného vynálezu, kedy sú časti A a B napeňované oddelene, musí už samotná izokyanátová časť A mať vhodnú viskozitu umožňujúcu jej napenenie. Z tohto dôvodu je hlavne vhodné použitie prepolymérov s koncovými izokyanátovými skupinami, i keď izokyanáty, ktorých viskozita umožňuje napenenie, je možné pripraviť pridaním činidiel zvyšujúcich viskozitu k di- alebo polyizokyanátom o nižšej viskozite, kvazi-prepolymérov o nižšej viskozite, alebo k nízkoviskozitným prepolymérom.

K napeneniu, či už jedného spojeného prúdu zložiek, alebo jednotlivých prúdov zložiek zvlášť, musí všeobecne dochádzať v prítomnosti vhodného povrchovo aktívneho činidla, ktoré podporuje toto napeňovanie. Takéto povrchovo aktívne činidlá sú komerčne dostupné napríklad od firmy OSI, Inc. Jedným takýmto činidlom je povrchovo aktívne činidlo podávané pod obchodným názvom VAX6123. Samozrejme je podľa tohto vynálezu možné použiť i iné povrchovo aktívne činidlá. Rovnako nie je vylúčené, že niektorá zložka alebo časť môže byť napenená i bez pridania povrchovo aktívneho činidla, ktoré podporuje napeňovanie. Pojmom „mikrobunkovo peniteľný,“ vzťahujúcim sa k celému systému, k systému časti A alebo časti B, alebo ku zložke systému, sa rozumie, že daný systém, danú časť, alebo danú zložku je možné napeniť do stabilnej, nepadajúcej peny, ktorá má takú hustotu a veľkosť buniek, že je možné túto penu tvarovať do mikrobunkového elastoméreného výrobku. Takéto „mikrobunkovo peniteľné,“ zložky obvykle obsahujú jedno alebo viac povrchovo aktívnych činidiel, ktoré podporujú napeňovanie.

Trochu neočakávane bolo zistené, že napenené mikrobunkové peny podľa predmetného vynálezu vykazujú menšie rozdiely vo fyzikálnych vlastnostiach, prejavujúcich sa rozdielom medzi celkovou hustotou a hustotou jadra, ako mikrobunkové elastoméry nadúvané vodou. Toto zistenie je hlavne neočakávané z pohľadu už uvedeného sklonu ku ľahkému padaniu štruktúry bežných napenených pien (nie mikrobunkových). Avšak najmenej očakávanou skutočnosťou bolo zistenie, že je možné oddelene napeňovať časť A a časť B, získané peny spojiť a tvarovať za vzniku celkom vytvrdeného mikrobunkového polyuretánového elastoméru s vynikajúcimi fyzikálnymi vlastnosťami.

Okrem až doposiaľ popísaných reaktívnych zložiek môže zmes podľa predmetného vynálezu zahrňovať ďalšie bežne používané prísady a pomocné látky, ako sú napríklad farbivá, pigmenty, zmäkčovadlá, plnivá a pod. . Tieto zložky sú v zmesi podľa predmetného vynálezu prítomné len v malých množstvách a pokiaľ sú prítomné, nemali by byť brané do úvahy pri výpočtoch alebo meraní hustoty danej mikrobunkovej peny.

Napenená reaktívna zmes podľa tohto vynálezu sa privádza do vhodnej formy a obvykle sa zahrieva tak dlho, pokiaľ pevnosť elastoméru podľa

predmetného vynálezu nie je tak veľká, že umožňuje odstránenie formy. Formy sa tak napríklad predhrievajú na teplotu 50° C, potom sa do nich pridáva peniteľná zmes podľa tohto vynálezu a uvedená forma je ponechaná v peci pri teplote 50° C pokiaľ nedôjde k vytvrdeniu elastoméru podľa predmetného vynálezu. Uvedená pena sa obvykle privádza do formy pod tlakom, čím je zaistené, že dutina danej formy je celkom vyplnená a vznikajú výrobky neobsahujúce bubliny.

Pojem „trvalo plyná (é), neorganická (é) látka (y)„ sa rozumie látka, ktorá je za normálnej teploty a normálneho tlaku plyná, pričom touto látkou nie je uhľovodík alebo halogenovaný uhľovodík, a ktorá sa do zmesi zavádza v plynnom stave a nie tak, že by bola generovaná chemickou reakciou. Výhodnými trvalo plynými látkami sú dusík, vzduch a oxid uhličitý alebo ich zmesi. Tento pojem by nemal byť chápaný v tom zmysle, že je celkom vylúčené použitie organických nadúvadiel, pretože do zmesi podľa predmetného vynálezu je možné pridávať malé množstvo týchto nadúvadiel bez toho, že by došlo k podstatnej zmene fyzikálnych vlastností danej zmesi, takže i takéto zmesi patria do rozsahu predmetného vynálezu. Množstvo použitých organických nadúvadiel musí byť menšie ako 20 hmotnostných percent z vypočítaného množstva nadúvadla nevyhnutného na výrobu napenenej, nadúvanej peny s podobnou hustotou, ktorá vyhovuje vyššie uvedenej definícii. Výhodne sa podľa predmetného vynálezu nepoužívajú žiadne organické nadúvadlá. Podstatná časť, výhodne celkové množstvo plynov, obsiahnutých v bunkách peny podľa tohto vynálezu, by malo byť zavedené do danej štruktúry napenením a/alebo pridaním malého množstva vody. Výhodne aspoň 50 percent z týchto plynov, obsiahnutých v bunkách peny podľa tohto vynálezu, je vzduch, dusík a oxid uhličitý, na ktorých zavádzanie sa používa napeňovanie, alebo ich zmesi s alebo bez kondenzovateľnej (pri teplote 0° C a vyššej) vodnej pary. Výhodnejšie uvedená plyná zmes tvorí 70 percent a ešte výhodnejšie 90 percent alebo viac plyných látok obsiahnutých v mikrobunkách peny podľa predmetného vynálezu.

Na lepšie pochopenie tohto všeobecného popisu predmetného vynálezu sú v ďalšom texte uvádzané konkrétne príklady, ktoré majú len ilustratívny

charakter a pokiaľ nie je uvedené inak, v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady 1 a 2

Ďalej popísaným spôsobom boli vyrobené mikrobunkové elastoméry:

Zmesi popísané v tabuľke 1 boli napenené v mixéri vybavenom šľahacou metlou zo stočeného drôtu. Hustota výslednej peny bola 0,67 gramu/cm³.

Tabuľka 1

Zložka (časť B)	Príklad 1	Príklad 2
Polyol A ¹	63,53	66,07
Polyol B ²	42,89	44,60
1,4-butandiol	16,526	17,187
Sada katalyzátorov	1,34	1,41
UAX6123 ³	1,34	1,517

Vysvetlivky k tabuľke:

¹ Polyol A je polyoxypropylénový triol obsahujúci 19 hmotnostných percent koncového polyoxyetylénového bloku, ktorého výroba bola katalyzovaná hydroxidom draselným a iniciovaná glycerínom.

² Polyol B je polymérny polyol, ktorého základom je polyol A, nominálne obsahujúci 40 hmotnostných percent pevného akrylonitrilstyrenu.

³ Ide o obchodný názov povrchovo aktívneho činidla podporujúceho napeňovanie.

Oddelene boli v mixéri vybavenom šľahacou metlou zo stočeného drôtu napenené prepolymerne zmesi, ktoré boli vopred pripravené reakciou zložiek uvedených v tabuľke 1a. V tabuľke 1a sú rovnako uvedené hustoty takto získaných prepolymerých pien.

Tabuľka 1a

Zložka (časť B)	Príklad 1	Príklad 2
Diolový polyol ⁴	68,372	77,509
MDI ⁵	55,614	63,046
MDI/carbodiimid ⁶	9,814	11,126
Hustota peny (gram/cm ³)	0,44	0,25

Vysvetlivky k tabuľke :

⁴ Diolový polyol s molekulovou hmotnosťou 4000 Daltonov (nenasýtenosť < 0,007 miliekvivalentu/gram).

⁵ Metyléndifenyldiizokyanát (MDI).

⁶ Metyléndifenyldiizokyanát (MDI) modifikovaný karbodiimidom.

Peny popísané v tabuľke 1 a v tabuľke 1a boli napenené spolu, naliate do formy ohriatej na teplotu 50° C a ponechané vytvrdiť. Hustoty peny a elastoméru a ďalšie fyzikálne vlastnosti elastoméru sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke 2.

Tabuľka 2

	Príklad 1	Príklad 2
Hustota peny, časť A (gram/cm ³)	0,44	0,25
Hustota peny, časť B (gram/cm ³)	0,67	0,67
Hustota elastoméru (gram/cm ³)	0,50	0,26*
Elasticita (percento)	46	41
Pevnosť v ťahu megapascal (psi)	1,99 (288)	1,03 (150)
Tvrdosť, Asker C	75	45
Pevnosť v dotrhávaní C kilogram/centimeter (1b/in)	11,74 (65,7)	5,90 (33)
Pevnosť v dotrhávaní („Split Tear„) kilogram/centimeter (lb/in)	4,13 (23,1)	1,47 (8,2)

* Do vzorky bolo v dôsledku vlhkosti v miestnosti vmiešané malé množstvo vlhkosti, čo sa prejavilo očakávaným znížením hustoty elastoméru.

Porovnávací príklad C1

Porovnávací polyuretán/močovinový elastomér bol vyrobený z podobnej zmesi, ktorá však obsahovala toľko vody, aby jej množstvo postačovalo ku vzniku vodou nadúvaného mikrobunkového elastoméru s hustotou 0,49 gramu/cm³ (cieľová hustota bola 0,50 gramu/cm³).

Jednou z výhod mikrobunkového elastoméru neobsahujúceho močovínové väzby je zvýšená pevnosť v dotrhávaní. Pevnosť v dotrhávaní je jednou z najdôležitejších vlastností výrobkov používaných pri výrobe obuvi. V nasledujúcej tabuľke sú porovnávané trhacie vlastnosti vodou nadúvaného

mikrobunkového elastoméru a mikrobunkového elastoméru nadúvaného (napeneného) vzduchom.

Tabuľka 3

Zložka	Príklad	Porovnávací príklad 1
Nadúvadlo	Vzduch	Voda
Hustota (gram/cm ³)	0,50	0,49
Pevnosť v dotrhávaní („Split Tear,“) kilogram/centimeter (lb/in)	4,13 (23,1)	2,84 (15,8)
Pevnosť v dotrhávaní C kilogram/centimeter (lb/in)	11,74 (65,7)	9,06 (50,7)

Ako vyplýva z údajov v tabuľke 3, mikrobunkové polyuretánové elastoméry vyrobené napenením vykázali, v porovnaní s vodou nadúvanou mikrobunkovou polyuretán/močovinovou penou s rovnakou hustotou, 46 percentné zvýšenie pevnosti v dotrhávaní označovanej anglickým výrazom „split tear,“ a 30 percentné zvýšenie pevnosti v dotrhávaní označovanej anglickým výrazom „C Tear,“. Uvedené polymerné polyoly, ktoré boli použité v časti B zmesi podľa príkladov 1 a 2, zahrňovali bežne katalyzované polyoly na báze polyoxypropylén/polyoxyetylénu.

Príklad 3

Penová zmes bola vyrobená tak, že do miešacej nádoby bolo pridané 48,61 gramu prepolyméru obsahujúceho 7 percent izokyanátových skupín (NCO), ktorý bol vyrobený z 4,4'-metyléndifenyldiizokyanátu (MDI) a ultra nízko nenasýteného polyoxypropylén/polyoxyetylénového diolu s molekulovou hmotnosťou približne 4000 Daltonov; 121,5 gramu prepolyméru obsahujúceho 7 percent izokyanátových skupín (NCO), ktorý bol vyrobený z 4,4'-metyléndifenyldiizokyanátu (MDI) a ultra nízko nenasýteného

polyoxypropylénového triolu s molekulovou hmotnosťou približne 6000 Daltonov; 42,4 gramu butándiolu; a 6,1 gramu povrchovo aktívneho činidla podporujúceho napeňovanie VAX6123.

Uvedené prepolyméry, pri výrobe ktorých boli použité ultra nízko nenasýtené polyoly, boli pridané do miešacej nádoby spolu s činidlami na predlžovanie reťazca a povrchovo aktívnym činidlom, ktoré podporovalo napeňovanie. Takto získaná zmes bola 30 sekúnd miešaná, boli k nej pridané katalyzátory (0,19 gramu katalyzátora BL 11 a 0,16 gramu katalyzátora NIAX® 33LV) a zmes bola miešaná šľahacou metlou ďalších 60 sekúnd. Vzniknutá pena bola naliata do hliníkovej formy s rozmermi 20,3 centimetra x 15,2 centimetra x 2,5 centimetra (8' 'x6' 'x1' '), ktorá bola predhriatá na teplotu 50° C, a ponechaná vytvrdiť po dobu 5 až 10 minút pri teplote 50° C.

Príklad 4

Pri výrobe peny boli použité rovnaké zložky ako v príklade 3 a bolo postupované rovnako ako v príklade 3, avšak s tým rozdielom, že doba počiatočného miešania bola skrátená na 16 sekúnd a doba miešania po pridaní katalyzátorov bola skrátená na 30 sekúnd.

Porovnávacie príklady C3 a C4

Z rovnakej zmesi ako v príkladoch 3 a 4 boli vyrobené elastoméry s tým, že ako nadúvadlo pri ich výrobe bola použitá voda, ktorej množstvo bolo také, aby na porovnávacie účely vznikli mikrobunkové peny s celkovou hustotou 0,53 gramu/cm³, respektíve 0,56 gramu/cm³. Fyzikálne vlastnosti napenených (v tabuľke označené slovom „pena,“) a vodou nadúvaných (v tabuľke označených slovom „voda,“) pien sú zhrnuté v tabuľke 4.

Tabuľka 4

	Pena	Voda	Pena	Voda
Priklad	3	C3	4	C4
% polyolu v elastoméri	69,55	69,55	69,55	69,55
% MDI ^r v elastoméri	23,93	23,93	23,93	23,93
% 1,4-BDO ^b v elastoméri	6,52	6,32	6,52	6,32
% vody v elastoméri	0	0,2	0	0,2
Celková hustota (gram/cm ³)	0,53	0,53	0,56	0,56

Hustota jadra (gram/cm ³)	0,47	0,45	0,53	0,48
Tvrdosť, Asker C	72	66	75	68
Pevnosť v ťahu megapascal (psi)	2,90 (420,4)	2,57 (373,0)	3,27 (474,7)	2,74 (398,7)
Ťažnosť (percento)	346,5	499,2	286,7	454,3
Pevnosť v dotrhávaní C (pli)	111,3	85,3	121,7	91,2
Pevnosť v dotrhávaní („Split Tear„) (pli)	42,4	33,7	41,0	-
50 % stlačiteľnosť (percento)	7,5	25,7	6,3	29,1
Elasticita (percento)	64	59	64	58

Vysvetlivky k tabuľke :

⁷ 4,4'-metyléndifenyldiizokyanát (MDI).

⁸ 1,4-butándiol

Z údajov v tabuľke 4 vyplýva, že napenené peny podľa predmetného vynálezu boli viac konzistentné, takže vykazovali menšie rozdiely medzi celkovou hustotou a hustotou jadra. Ďalej boli tieto peny neočakávane tvrdšie a mali rovnako vyššiu pevnosť v ťahu. Došlo rovnako k výraznému zvýšeniu ako odolnosti proti dotrhávaniu označovanej anglickým výrazom „C tear,, tak odolnosti proti dotrhávaniu označovanej anglickým výrazom „split tear,. Ďalej došlo k zvýšeniu elasticity a k dramatickému poklesu stlačiteľnosti. Nízka stlačiteľnosť je veľmi dôležitou vlastnosťou u výrobkov používaných pri výrobe obuvi.

Vlastnosti jednotlivých pien uvedených v predchádzajúcej tabuľke odhalili niekoľko výrazných rozdielov medzi napenenými a vodou nadúvanými vzorkami. Tieto rozdiely sú prirátané k zmenám v zložení tvrdých segmentov jednotlivých vzoriek. Uvedené napenené vzorky sú stopercentné uretány, zatiaľ čo vodou nadúvané vzorky sú zmesi uretánu a močoviny.

Okrem vlastností uvedených v tabuľke 4, bola ďalej testovaná hysterézia, ktorá môže korelovať s faktormi ovplyvňujúcimi pohodlie topánok. Uvedený test zahrňoval 5 opakovaných stlačení známou rýchlosťou, ktoré spôsobili 50 percentnú deformáciu vzorky. V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté výsledky získané pri uvedených cykloch zahrňujúcich päť opakovaných stlačení vzorky rýchlosťou 12,7 centimetra/minútu, 25,4 centimetra/minútu a 50,8 centimetra/minútu, (5 inch/minútu, 10 inch/minútu a 20 inch/minútu). Testované materiály boli zhodné s materiálmi popísanými v predchádzajúcej tabuľke.

Tabuľka 5

	Pena	Voda	Pena	Voda
Príklad	3	C3	4	C4
Hysterézia 12,7 cm/min (5 in/min)	12,5	15,0	10,9	13,6
25,4 cm/min (10 in/min)	10,5	14,5	9,7	12,4
50,8 cm/min (20 in/min)	7,3	14,8	7,3	11,5
Zaťažiteľnosť kg (lb) 12,7 cm/min (5 in/min)	74,4 (164)	52,6 (116)	97,5 (215)	60,3 (133)
53,34 cm/min (21 in/min)	78,5 (173)	59,9 (132)	105,2 (232)	67,1 (148)
50,4 cm/min (20 in/min)	88,5 (195)	64,0 (141)	114,8 (253)	71,2 (157)
Pevnosť MPa (psi) 12,7 cm/min (5 in/min)	1,14 (165)	0,81 (118)	1,48 (214)	0,93 (135)
25,4 cm/min (10 in/min)	1,18 (171)	0,92 (134)	1,61 (234)	10,4 (151)
50,8 cm/min (20 in/min)	1,34 (194)	0,99 (144)	1,77 (256)	1,12 (162)

Napenená zmes vykázala v porovnaní so zmesou nadúvanou vodou, vynikajúcu hysteréziu a vyššiu zaťažiteľnosť.

Príklad 5 a porovnávací príklad C5

Z dvoch podobných elastomérených zmesí boli vyrobené mikrobunkové elastoméry, ich fyzikálne vlastnosti boli vzájomne porovnávané. Prvý elastomér bol napenený. Do druhej zmesi bola pridaná voda, čím vznikol vodou nadúvaný polyuretán/močovinový mikrobunkový elastomér. Pri výrobe obidvoch vzoriek bol použitý prepolymér na báze ultra nízko nenasýteného diolu s koncovými izokyanátovými skupinami, ktorý bol vyrobený reakciou 2500 gramov produktu dodávaného pod obchodným názvom Acclaim[®] 4201, čo je polyoxyalkylénový diol s hydroxylovým číslom 28, vyrábaný spoločnosťou ARCO Chemical Co., s 856,1 gramu produktu dodávaného pod obchodným názvom Mondur[®] M (čo je čistý metyléndifenyldiizokyanát (MDI)). Pri výrobe obidvoch vzoriek bol rovnako použitý prepolymér na báze ultra nízko nenasýteného triolu s koncovými izokyanátovými skupinami, ktorý bol vyrobený reakciou 2500 gramov produktu dodávaného pod obchodným názvom Acclaim[®] 6300, čo je polyoxyalkylénový triol s hydroxylovým číslom 28, rovnako vyrábaný spoločnosťou ARCO Chemical Co., s 858,1 gramu produktu dodávaného pod obchodným názvom Mondur[®] M. Zloženie jednotlivých zmesí je uvedené v tabuľke 6a.

Tabuľka 6a

Zložka	Príklad 5	Príklad C5
Pomer A:B	92:8	92:8
% izokynátových skupín (NCO) v prepolyméri	7	7
Diolový prepolymér	396,4	396,4
Triolový prepolymér	98,9	99,1
1,4-butándiol	34,5	33,5
BL-11	0,15	0,27
NIAX® 33LV	0,08	0,22
UL-1	0,009	0,015
UAX 6123	5	5
Voda	-	1,06

Tabuľka 6b

	Príklad 5	Príklad C5
Hustota (gram/cm ³)	0,53	0,53
Pevnosť v dotrhávaní („Split Tear) kilogram/centimeter	7,6	6,0
Hysterézia pri 12,7 cm/min (5 in/min)	12,5	15
Hysterézia pri 25,4 cm/min (10 in/min)	10,5	14,5
Hysterézia pri 50,8 cm/min (20 in/min)	7,3	14,8
Pevnosť v ťahu (kilogram/cm ²)	29,6	26,3
Tažnosť (percento)	347	499

Tvrdosť, Asker C	68	68
Stlačiteľnosť (percento)	7,5	-
Pevnosť v dotrhávaní C kilogram/centimeter	19,9	15,3
Elasticita	64	59

Príklad 6 a porovnávací príklad C6

Rovnakým spôsobom ako v príklade 3 boli vyrobené peniteľné zmesi, ktoré boli ďalej podľa tohto príkladu napenené a vytvrdené. Mikrobunkový polyuretánový elastomér v príklade 6 bol vyrobený z polyéterového polyolu ACCLAIM® 4200 a polyoxypropylénového diolu, ktorého molekulová hmotnosť bola 4000 Daltonov a ktorého nenasýtenosť bola 0,005 miliekvivalentu/gram. Mikrobunkový polyuretánový elastomér v porovnávacom príklade C6 bol vyrobený z polyoxypropylénového diolu, ktorého molekulová hmotnosť bola 4000 Daltonov, ale ktorého nenasýtenosť bola vyššia a pohybovala sa v obvyklom rozpätí, t. zn. jej hodnota bola približne 0,08 miliekvivalentu/gram. Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 7.

Tabuľka 7

Elastomér z	ACCLAIM 4200	ARCOL PPG4025
Hustota	0,47	0,47
Pevnosť v ťahu MPa (psi)	1,93 (280)	1,31 (190)
Ťažnosť (percento)	210	180
Elasticita	46	43
Stlačiteľnosť (percento)	11	25
Pevnosť v dotrhávaní C	60	52
Tvrdosť, Asker C	46	46

Pojem „nenaplnená hustota„ sa rozumie hustota, ktorú by mala daná pena bez plniva ak sa plnivo zvykne používať. Uvedené molekulové hmotnosti a ekvivalentné hmotnosti sú číselne priemerné molekulové hmotnosti a ekvivalentné hmotnosti v Daltonoch (Da). Pojmom „hlavné„ alebo „väčšie„ sa rozumie obsah 50 percentný alebo väčší podiel danej zložky. Pojmom „vedľajší„ alebo „menší„ sa rozumie obsah zložky menší ako 50 percent, pričom v obidvoch prípadoch sa jedná o hmotnostné percentá, ak nie je uvedené inak. Všetky tu uvedené zložky je možné použiť až do rozsahu, kedy dôjde k vylúčeniu zložiek, ktoré nie sú nevyhnutné na vytváranie elastomérov podľa tohto vynálezu, pričom tieto zložky je možné použiť najmä až do rozsahu, kedy dôjde k vylúčeniu zložiek a postupov, ktoré nie sú popísané v tomto texte. Skupina nevyhnutných zložiek podľa tohto vynálezu zahŕňa izokyanátovú zložku a izokyanát-reaktívnu zložku, pričom aspoň jedna z týchto zložiek sa pripravuje z nízko alebo ultra nízko nenasýteného polyolu, takže druhý z uvedených polyolov tvorí aspoň 35 hmotnostných percent, a výhodne hlavnú časť, celkového množstva polyoxyalkylénovej polyolovej zložky zmesi podľa predmetného vynálezu, či už vo forme izokyanát-reaktívneho polyolu alebo ako súčasť štruktúry prepolyméru alebo kvazi-prepolyméru s koncovými izokyanátovými skupinami.

Po preštudovaní tohto popisu predmetného vynálezu je odborníkovi v danej oblasti jasné, že je možné vykonať veľa zmien a modifikácií, bez toho, že by bol prekročený rozsah predmetného vynálezu vyplývajúceho z vyššie uvedeného popisu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Mikrobunkový polyuretánový elastomér obsahujúci mikrobunky naplnené jednou alebo viacerými látkami **vyznačujúci sa tým, že táto látka je plynná za normálnej teploty a tlaku, pričom touto látkou nie je uhľovodík ani halogenovaný uhľovodík, a uvedená látka je zavádzaná do danej štruktúry priamo v plynnom stave a nie generovaná in situ, pričom uvedený elastomér je možné vyrobiť napenením zmesi zahrňujúcej aspoň jeden polyoxyalkylénový prepolymér s koncovými izokyanátovými skupinami, ktorý sa vyrába reakciou stechiometrického prebytku jedného alebo viacerých di- alebo polyizokyanátov s polyoxyalkylénovou polyolovou zložkou, ktorých priemerná ekvivalentná hmotnosť je väčšia ako 1000 Daltonov, a aspoň jednu polyoxyalkylénovú polyolovú zmes, pričom uvedená polyoxyalkylénová polyolová zmes má priemernú ekvivalentnú hmotnosť aspoň 1000 Daltonov, priemernú funkcionálnu 2,0 alebo viac, a prípadne okrem uvedenej polyolovej zmesi zahrňujúcej ďalej 50 ekvivalentných percent alebo viac, vzťahujúc na reaktívne izokyanátové skupiny, činidlá na predlžovanie reťazca na báze alifatického glykolu, ktorého molekulová hmotnosť je menšia ako 300 Daltonov, za vzniku tvrditeľnej zmesi, ktorá sa zavádza do formy, v ktorej sa ponechá uvedená pena vytvrdiť, pričom polyoxyalkylénové polyoly o nenasýtenosti menšej ako 0,015 miliekvivalent/gram tvoria aspoň 35 hmotnostných percent z celkového množstva polyoxyalkylénového polyolu obsiahnutého v uvedenej polyoxyalkylénovej polyolovej zložke a v uvedenej polyoxyalkylénovej polyolovej zmesi.**

2. Elastomér podľa nároku 1 **vyznačujúci sa tým, že všetky alebo časť izokyanátových reaktívnych zložiek je napeňovaná za vzniku prvej peny a zmes obsahujúca prepolymér s koncovými izokyanátovými skupinami je napeňovaná za vzniku druhej peny a uvedená prvá a druhá pena sú spolu zmiešané za vzniku uvedenej tvrditeľnej peny.**

3. Elastomér podľa nároku 1 alebo 2 **vyznačujúci sa tým, že** všetky reaktívne zložky sú spolu intenzívne miešané a napeňované za vzniku uvedenej tvrditeľnej peny.
4. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3 **vyznačujúci sa tým, že** uvedený prepolymer s koncovými izokyanátovými skupinami zahŕňa jeden alebo viac mikrobunkových peniteľných prepolymerov s koncovými izokyanátovými skupinami, ktoré sú vyrobené z jedného alebo viac polyoxyalkylénových polyéterov, ktorých priemerná funkcionálna je medzi 2 a 4.
5. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4 **vyznačujúci sa tým, že** aspoň jeden z uvedených prepolymerov s koncovými izokyanátovými skupinami je vyrobený reakciou stechiometrického prebytku jedného alebo viacerých di- alebo polyizokyanátov s jedným alebo viacerými nízko nenasýtenými polyoxypropylénovými polyolmi, ktorých nenasýtenosť je menšia ako 0,010 miliekvivalentu/gram.
6. Elastomér podľa nároku 5 **vyznačujúci sa tým, že** uvedený polyoxypropylénový polyol obsahuje až 30 hmotnostných percent oxyetylénových skupín.
7. Elastomér podľa nároku 6 **vyznačujúci sa tým, že** uvedené oxyetylénové skupiny sú vnútri, štatisticky rozptýlené oxyetylénové skupiny.
8. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7 **vyznačujúci sa tým, že** uvedený polyuretánový mikrobunkový elastomér obsahuje močovinové skupiny, pričom tieto močovinové skupiny vznikajú reakciou voľných izokyanátových skupín s vodou pridávanou ako pomocné nadúvadlo, pričom množstvo takto pridanej vody nepresahuje 50 hmotnostných percent z množstva vody, ktoré by bolo potrebné na výrobu peny s rovnakou hustotou bez napeňovania.

9. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8 **vyznačujúci sa tým**, že uvedená jedna alebo viac látok sa v podstate skladá z jednej alebo viac zložiek vybraných zo skupiny zahrňujúcej dusík, vzduch a oxid uhličitý.
10. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9 **vyznačujúci sa tým**, že hustota uvedeného mikrobunkového elastoméru je v rozpätí od 0,2 gramu/cm³ do 0,8 gramu/cm³, výhodne v rozpätí od 0,25 gramu/cm³ do 0,5 gramu/cm³.
11. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10 **vyznačujúci sa tým**, že v podstate neobsahuje žiadne močovínové väzby vzniknuté reakciou vody s izokyanátovými skupinami.
12. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11 **vyznačujúci sa tým**, že hlavný podiel z celkového množstva polyoxyalkylénových polyolov zahrňuje jeden alebo viac polyoxypropylénových polyolov, ktorých nenasýtenosť je menšia ako 0,015 miliekvivalentu/gram.
13. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12 **vyznačujúci sa tým**, že hlavný podiel z celkového množstva polyoxyalkylénových polyolov zahrňuje jeden alebo viac polyoxypropylénových polyolov, ktorých nenasýtenosť je menšia ako 0,010 miliekvivalentu/gram.
14. Elastomér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13 **vyznačujúci sa tým**, že všetky polyoxyalkylénové polyoly s ekvivalentnou hmotnosťou väčšou ako 1000 Daltonov majú nenasýtenosť menšiu ako 0,015 miliekvivalentu/gram.
15. Spôsob výroby mikrobunkového polyuretánového elastoméru **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje
- a) napenenie prvej peniteľnej zmesi zahrňujúcej jednu alebo viac izokynát-reaktívnych zložiek, ktoré zahrňujú jeden alebo viac polyoxyalkylénových polyolov, a jednu alebo viac látok podľa nárokov 1 až 9, za vzniku prvej peny;

- b) napenenie druhej peniteľnej zmesi zahrňujúcej jeden alebo viac prepolymérov s koncovými izokyanátovými skupinami, ktorý obsahuje priemerne 2 hmotnostné percentá až 18 hmotnostných percent izokyanátových skupín, a jednu alebo viac látok podľa nárokov 1 až 9, za vzniku druhej peny, pričom uvedený prepolymér s koncovými izokyanátovými skupinami je vyrábaný reakciou stechiometrického prebytku jedného alebo viacerých di- alebo polyizokyanátov s polyoxyalkylénovou polyolovou zložkou, všetko množstvo polyoxyalkylénového polyolu obsiahnuté spolu v uvedenej izokyanát-reaktívnej zložke a v uvedenom prepolyméri s koncovými izokyanátovými skupinami zahrňuje 35 hmotnostných percent alebo viac jedného alebo viac nízko nenasýtených polyolov, ktorých funkcionálna je od 2 do 8, ekvivalentná hmotnosť je 1000 Daltonov alebo vyššia a ktorých nenasýtenosť je menšia ako 0,015 miliekvivalentu/gram;
- c) zmiešanie uvedenej prvej peny a uvedenej druhej peny za vzniku tvrditeľnej peny;
- d) zavedenie uvedenej tvrditeľnej peny do formy a ponechanie uvedenej tvrditeľnej peny vytvrdiť;
- e) vybratie mikrobunkového polyuretánového elastoméru z uvedenej formy.

16. Spôsob výroby podľa nároku 15 **vyznačujúci sa tým, že** uvedená prvá peniteľná zmes ďalej zahrňuje aspoň 50 ekvivalentných percent, vzťahujúc na množstvo voľných izokyanátov použitých pri tomto spôsobe, jedného alebo viac alifatických činidiel na predlžovanie reťazca, ktorých molekulová hmotnosť je menšia ako približne 300 Daltonov.

17. Spôsob výroby podľa nároku 15 alebo 16 **vyznačujúci sa tým, že** uvedené nízko nenasýtené polyoly majú priemernú nenasýtenosť menšiu ako 0,010 miliekvivalenta/gram.

18. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z nárokov 15 až 17 **vyznačujúci sa tým, že** uvedené izokyanát-reaktívne zložky majú priemernú nenasýtenosť menšiu ako 0,010 miliekvivalentu/gram.

19. Spôsob výroby mikrobunkového polyuretánového elastoméru obsahujúceho malé množstvo močovínových skupín **vyznačujúci sa tým, že** zahŕňa

a) výber izokyanátovej zložky, ktorou je izokyanátová zložka zahrňujúca v podstate jeden alebo viac prepolymérov alebo kvazi-prepolymérov s koncovými izokyanátovými skupinami, pričom uvedený prepolymer alebo kvazi-prepolymer s koncovými izokyanátovými skupinami je vyrábaný reakciou stechiometrického prebytku jedného alebo viacerých di- alebo polyizokyanátov s polyolovou zložkou, pričom väčšia časť tejto polyolovej zložky zahŕňa jeden alebo viac nízko nenasýtených polyolov, ktorých funkcionálna je od 2 do 8, ekvivalentná hmotnosť je 1000 Daltonov alebo vyššia a ich nenasýtenosť je menšia ako 0,015 miliekvivalentu/gram;

b) výber izokyanát-reaktívnej zložky, ktorá zahŕňa jeden alebo viac polyoxyalkylénových polyolov s nominálnou funkcionálnou od 2 do 3 a aspoň 50 ekvivalentných percent, vzťahujúc na množstvo reaktívnych izokyanátových skupín obsiahnutých v zložke (a), jedného alebo viac glykolových činidiel na predlžovanie reťazca, ktorých molekulová hmotnosť je menšia ako 300 Daltonov, takže priemerná nominálna funkcionálna zložky (b) je od 2,0 do 2,3 , pričom uvedená izokyanát-reaktívna zložka

môže byť pridávaná vo forme jedinej zložky alebo vo forme niekoľkých zložiek;

- c) napeňovanie uvedených zložiek (a) a (b) za vzniku stabilnej, tvrditeľnej peny s izokyanátovým indexom od 90 do 110, pričom toto napeňovanie je vykonávané zabudovávaním ľubovoľného množstva jednej alebo viacerých látok podľa nároku 1 alebo 9 do zložiek (a) a (b);
- d) zavedenie uvedenej tvrditeľnej peny do formy; a
- e) vytvrdzovanie uvedenej peny za vzniku mikrobunkového polyuretánového elastoméru.

20. Spôsob výroby podľa nároku 19 **vyznačujúci sa tým, že** k uvedenému napeňovaniu dochádza v prítomnosti účinného množstva jedného alebo viacerých povrchovo aktívnych činidiel stabilizujúcich penu.

21. Spôsob výroby podľa nároku 19 alebo 20 **vyznačujúci sa tým, že** uvedené zložky (b) ďalej zahrňujú menšie množstvo vody, ktoré je menšie ako 50 hmotnostných percent množstva vody, ktoré by bolo potrebné na vytvorenie mikrobunkového elastoméru s hustotou zhodnou s hustotou uvedeného elastoméru nenapeneného látkou, ktorá je trvalo plynná, bez napeňovania.

22. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z nárokov 19 až 21 **vyznačujúci sa tým, že** uvedená izokyanátová zložka zahrňuje v podstate jeden alebo viac prepolymérov s koncovými izokyanátovými skupinami, pričom každý z týchto prepolymérov je vyrobený reakciou metyléndifenyleníizokyanátu (MDI), modifikovaného metyléndifenyleníizokyanátu (MDI), alebo ich zmesí s jedným alebo viacerými nízko nenasýtenými polyoxypropylénovými polyolmi, pričom tieto polyoxypropylénové polyoly neobsahujú viac ako 30 hmotnostných percent oxyetylénových skupín a ich číselne priemerná molekulová hmotnosť je od

1000 Daltonov do 5000 Daltonov a ich priemerná nenasýtenosť je menšia ako 0,015 miliekvivalentu/gram.

23. Spôsob výroby podľa nároku 22 **vyznačujúci sa tým, že** uvedená priemerná nenasýtenosť je menšia ako 0,010 miliekvivalentu/gram.

24. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z nárokov 15 až 17 **vyznačujúci sa tým, že** hlavný podiel za všetkých polyoxyalkylénových polyolov zahrňuje jeden alebo viac polyoxypropylénových polyolov s nenasýtenosťou menšou ako 0,15 miliekvivalentu/gram, výhodne menšou ako 0,010 miliekvivalentu/gram.

25. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z nárokov 15 až 17 a podľa nároku 24 **vyznačujúci sa tým, že** všetky polyoxyalkylénové polyoly, ktorých ekvivalentná hmotnosť je väčšia ako 1000 Daltonov, majú nenasýtenosť menšiu ako 0,015 miliekvivalentu/gram.