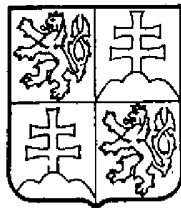


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00308-91.D

(13) A3

5(51) C 08 G 18/32
C 08 J 9/14
B 32 B 5/18

(22) 08.02.91

(32) 09.02.90

(31) 90/477685

(33) US

(40) 15.09.91

(71) THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, Michigan, US

(72) Smits Guido Freddy, Wijnegem, BE
Thoen Johan A., The Netherlands, BE

(54) Způsob pění polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami

(57) Použití C_{2-8} polyfluorované uhlovodíkové sloučeniny, která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy jako fyzikálního pěnicího činidla při přípravě polymerních pěn s pravidelnými uzavřenými buňkami. Použití takových pěnicích činidel při přípravě polyuretanových pěn umožňuje připravit pěnu, která během času má menší ztrátu tepelné izolační účinnosti ve srovnání s pěny, které nejsou připraveny s použitím takového pěnicího činidla.

PRIL	PROV. PRÁV. A. OSUDIL	URÁ	08	00500	00100	00100
------	--------------------------	-----	----	-------	-------	-------

Způsob pění polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami.

Oblast techniky

Vynález se týká polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami připravené s použitím zpěňovačla které obsahuje C_{2-6} polyfluorovanou sloučeninu která neobsahuje chlo-
rové nebo bromové atomy.

Desavadní stav techniky

Polyuretanové a polyisokyanurátové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami jsou široce používány jako izolační materiál. Dobré izolační vlastnosti těchto pěn jsou způsobeny jednak tím, že se jedná o pěny s jemnými, uzavřenými buňkami a za druhé tyto uzavřené buňky obsahují uvnitř směs plynů, která má vysoký tepelný odpor, nebo jinak řečeno, nízkou tepelnou vodivost.

Všeobecně jsou polyuretanové a polyisokyanurátové pěny připravovány reakcí organického polyisokyanátu s isokyanátovou reaktivní sloučeninou za přítomnosti inertní kapaliny která působí jako zpěňovačlo a která během reakce způsobuje vznik pěny.

Běžně používaná zpěňovací činidla jsou plně halogenované chlorfluorouhlovodíky, zvláště trichlorofluormethan /chladio, R-11/. Další používání těchto chlorfluorouhlovodíkových zpěňovačel je však nežádoucí vzhledem k tomu, že jejich přítomnost v horních vrstvách atmosféry může přispívat k pozorovanému smížení koncentrace ozónu.

Novější způsob výroby takových polyuretanových pěn je nahrazení úplně halogenovaného chlorfluorouhlovodíku sloučeninami, které ve chlorfluorovaném uhlovodíku obsahují atomy vodíku. Tato alternativní činidla k pění jsou zvolena tak, jak bylo určeno že mají nižší schopnost zmenšovat obsah ozónu vzhledem k látce R-11. Tato alternativní činidla

obsahující vodík zahrnují dichlorotrifluorethan, /R-123/, dichlorofluorethan /R-141b/, chlorodifluormethan /R-22/ a difluorochlorethan /R-142b/, u nichž bylo popsáno použití při přípravě polyuretanových pěn, např. viz patenty USA 4 076 644, 4 264 970 a 4 636 529.

Nevýhodou při náhradě plynu R-11 který je obsažen v buňkách pěny takovou alternativní sloučeninou je relativní ztráta počáteční a/nebo pozdější izolační účinnosti pěny. Tato ztráta nastává vzhledem k obecněji vyšší plynné tepelné vodivosti náhradního pěnicího činidla.

Jestliže je izolační pěna, zejména polyuretanová pěna, komerčně zajímavá a má vyhovovat různým národním standartům ve vztahu ke spotřebě energie, je důležité aby pěna zachovávala dobrou izolační tepelnou účinnost během času. Protože určují výběr pěnicího činidla také jiné faktory, je tato skutečnost důležitá zejména v případech, kdy počáteční tepelná vodivost je poměrně vysoká.

Dále je známo, že tepelně izolační vlastnosti polyuretanových a polyisokyanurátových pěn se časem zhoršují. Ztráta tepelně izolačních vlastností pěny je znásobená hlavně difúzí plynu s vysokou tepelnou vodivostí do uzavřených buněk, jako jsou dusík a kyslík, a dále ztrátou plynu s nízkou tepelnou vodivostí z buněk.

Jeden z použitelných způsobů zabránění ztráty tepelně izolačních vlastností by bylo použití např. bariéry která nepropouští plyn, která obklopuje pěnu. Případně může být pěna modifikována k minimalizaci nebo zabránění ztráty tepelně izolačních vlastností během času. Přístupná literatura k tomuto druhému způsobu uvádí relativně málo návodů jak může být pravidelná polymerní pěna s uzavřenými buňkami modifikována tak, aby poskytla produkt se zvýšenou trvanlivostí, nebo se zmenšenou ztrátou tepelně izolační účinnosti v čase,

V patentu USA 4 795 763 je popsána polyuretanová pěna plněná sazí prokazující vylepšené tepelně izolační vlastnosti v čase. Japonská patentová přihláška 57-147510 zahrnuje použití sazí k dosažení nižších počátečních tepelných vodivostí pěny. Volba grafitu před sazí pro přípravu pěny z termoplastické pryskyřice která má vyšší výchozí tepelně izolační vlastnosti je popsána v japonské patentové přihlášce č. 63-183941.

Použití plniv, jako jsou např. saze a grafit pro zlepšení tepelně izolačních vlastností pěny není vždy praktické tím že další fyzikální vlastnosti pěny a její zpracovatelnost se takto zhoršují. Zejména vysoký obsah plniva může způsobit tvorbu vysoce drobové pěny a pěny s otevřenými buňkami. Pěna s otevřenými buňkami nezaručuje požadovanou tepelně izolační účinnost běžně dosahovanou pěnami s uzavřenými buňkami.

Z těchto důvodů je vhodné uvažovat o použití alternativních pěnicích činidel a procesů k přípravě pěny s uzavřenými buňkami která má zlepšené tepelně izolační vlastnosti a dále se vyznačuje všeobecně požadovanou zpracovatelností a fyzikálními vlastnostmi pěny.

Zde uvedený výraz "tepelná izolace" může být nahrazen výrazem "K-faktor" nebo "tepelný odpor" když jsou posuzovány tepelně fyzikální vlastnosti pěn a plynů.

Podstata vynálezu

Podle vynálezu je možno připravit polyuretanovou pěnu s pravidelnými uzavřenými buňkami která má zlepšené dlouhodobé tepelně izolační vlastnosti s použitím pěnicího systému který obsahuje C_{2-6} polyfluorovanou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Podle prvního nároku vynález je polyuretanová pěna s pravidelnými uzavřenými buňkami připravená z pěnicí směsí obsahující od 0.5 do 20 hm. procent celkové hmoty směsi fyzikální pěnicí činidlo vyznačené tím, že fyzikální pěnicí činidlo obsahuje C_{2-6} polyfluorovanou uhlovođíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy, a a kde tepelně izolační ztráta je zmenšena ve srovnání

s tepelně izolační ztrátou stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravena ze stejné pěnicí směsi s obsahem ekvivalentního molárního množství pěnicího činidla ve kterém není přítomna C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Podle druhého nároku je vynalezen postup pro přípravu polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami kdy v buňkách je směs plynů obsahující C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy a je vyznačená tím, že

/a/ sloučenina obsahující isokyanát je smíšena a ponechána reagovat s isokyanátovou reaktivní sloučeninou v přítomnosti 0.5 až 20 hm. procent, vztažených na hmotnost isokyanát obsahující sloučeniny a isokyanátové reaktivní sloučeniny, fyzikálního pěnicího činidla obsahujícího polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu, a

/b/ kde tepelně izolační ztráta pěny je zmenšena relativně k tepelně izolační ztrátě během času stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravená ze stejné pěnicí směsi s obsahem ekvivalentního molárního množství pěnicího činidla ve kterém není přítomna C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Podle třetího nároku je podle vynálezu isokyanátová reaktivní sloučenina vhodná pro reakci s isokyanát obsahující sloučeninou při přípravě polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami vyznačená tím že směs obsahuje

/a/ sloučeninu obsahující vodík která má alespoň 2 aktivní atomy vodíku na jednu molekulu a má ekvivalentní hmotnost od 50 do 700, a

/b/ od 1 do 20 hmotnostních procent, vztažené na celkovou hmotu látek /a/ a /b/, fyzikálního pěnicího činidla obsahujícího C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy,

a vytváří pěnu kde tepelně izolační ztráta pěny je zmenšena relativně k tepelně izolační ztrátě během času stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravená ze stejné směsi obsahující aktivní vodík za přítomnosti ekvivalentního molárního množství pěnicího činidla ve kterém není přítomna C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Podle čtvrtého nároku je podle vynálezu laminát sestávající z nejméně jedné krycí vrstvy nalepené na polymerní pěnu jak je popsána v prvním nároku.

Podle pátého nároku vynález zahrnuje postup přípravy laminátu jak je popsán ve čtvrtém nároku.

Uvedené skutečnosti jsou překvapivé z hlediska toho, že nahrazení plně halogenovaných nebo vodík obsahujících chlorfluorouhlovodíků polyfluorouhlovodíky které mají výrazně vyšší tepelné vodivosti nlynu nezpůsobilo snížení relativních tepelně izolačních vlastností a v některých případech skutečně poskytují pěnu s vynikajícími izolačními vlastnostmi během času. Tyto skutečnosti jsou zvláště výrazné když jsou uvažovány v kombinaci s požadovaným použitím pěnicích systémů, které mají minimalizovaný vliv na porušování ozonové vrstvy.

Jak je zde popsáno, v jednom nároku tohoto vynálezu je polyuretanová nebo polyisokyanurátová pěna s pravidelnými uzavřenými buňkami připravena z pěnotvorné směsi obsahující fyzikální pěnicí činidlo.

Směs obsahuje fyzikální pěnicí činidlo v množství dostatečném k získání pěny s hustotami od 10 do 200, s výhodou od 10 do 100, lépe od 15 do 80 a nejlépe od 18 do 60 kg/m^3 .

K získání pěn s takovými hustotami, je fyzikální pěnicí činidlo výhodně přítomno v množství od 0.5 do 20 hmotnostních procent vztažených k celkové hmotnosti pěnotvorné směsi, včetně přítomného fyzikálního pěnicího činidla. S výhodou je fyzikální pěnicí činidlo přítomno v množství 0.5 až 17, lépe od 1.0 do 10 a nejlépe od 1.5 do 8.0 hm. procent vztaženém na celkovou hmotu pěnotvorné směsi a fyzi-

kálního pěnicího činidla. Pěny které mají vyšší hustoty jsou připraveny za přítomnosti nižších množství fyzikálního pěnicího činidla. Pro tento vynález je "pěnotvorná směs" uvažována jako směs sestávající z isokyanátu a látky reagující s izokyanátem.

Fyzikální pěnicí činidlo podle vynálezu použité k přípravě pěny je charakterizováno tím, že obsahuje nejméně jednu složku, kterou je C_{2-6} polyfluoruhlovedíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy. Nepřítomnost chlorových nebo bromových atomů je žádoucí, protože tyto sloučeniny obecně mají nulovou nebo nízkou, typicky 0.15 nebo nižší hodnotu potenciálu vytěsňování ozónu relativně k jednotkové hodnotě trichlorofluormethanu./R-11/.

Polyfluoruhlovedíková sloučenina je dále charakterizována tím že má s výhodou bod varu při standardním atmosférickém tlaku nižší než 65°C , lépe než 25°C a nejlépe méně než 0°C . Použití polyfluoruhlovedíkových sloučenin s bodem varu vyšším než 65°C není žádoucí jestliže vznikající pěny mají mít dobrou objemovou stálost při nižších teplotách. Pro umožnění běžného zacházení a pění směsi, polyfluoruhlovedíková sloučenina má bod varu nejméně -60°C , s výhodou nejméně -40°C a lépe nejméně -30°C .

Typické C_2 polyfluoruhlovedíkové sloučeniny vhodné pro použití jako fyzikální pěnicí činidla pro přípravu pěn podle vynálezu jsou polyfluorethany zahrnující 1,1-difluorethan /R-152a/, 1,2-difluorethan /R-152/, 1,1,1-trifluorethan /R-143a/, 1,1,2-trifluorethan /R-143/, 1,1,1,2-tetrafluorethan /R-134a/, 1,1,2,2-tetrafluorethan /R-134/, pentafluorethan /R-125/ a hexafluorethan /R-116/; a polyfluoroethyleny zahrnující 1,2-difluoroethylen /R-1132/.

Další polyfluoruhlovedíkové sloučeniny vhodné pro použití v tomto předkládaném vynálezu zahrnují také C_{3-6} ,

s výhodou C_{4-6} sloučeniny jako např. perfluoropropan, perfluorobutan, perfluoro-n-pentan a jeho izomery, perfluoro-n-hexan, perfluoroaceton, mono- a di-hydro ekvivalenty výše uvedených perfluorovaných sloučenin a C_{2-6} polyfluoroetherové sloučeniny; a jejich směsi; a cyklické polyfluorouhlovodíkové sloučeniny zahrnující perfluorocyklopropan /C-216/, perfluorocyklobutan /C-318/, 1,1,2,2-tetrafluorocyklobutan /C354/ a 1,2,3,3,4,4-hexafluorocyklobut-1,2-en /C-1316/.

Donoručované polyfluorouhlovodíkové sloučeniny pro předkládaný vynález jsou polyfluoroethany, zvláště 1,1,1,2-tetrafluorethan /R-134a/; a perfluorouhlovodíkové sloučeniny, zejména perfluoro-n-hexan a perfluoro-n-pentan. Tyto sloučeniny jsou preferovány vzhledem k jejich snadné dostupnosti a nízkým potenciálům vytěsňování ozónu.

Vyjmenované polyfluorouhlovodíkové sloučeniny mohou být použity také v příměsi nebo směsi s dalšími sekundárními pěnicími činidly pro dosažení vypěnění pěny s požadovanou hustotou. Vhodná sekundární pěnicí činidla budou uvedena dále.

Jak bylo uvedeno, pěna podle předkládaného vynálezu je charakterizována tím že vykazuje sníženou ztrátu tepelně izolačních vlastností během času ve srovnání se stejnou pěnou která má stejnou efektivní hustotu a je připravena ze stejné pěnotvorné směsi ale bez obsahu C_{2-6} polyfluorouhlovodíkové sloučeniny jak je popsáno výše.

Pro dosažení snížené tepelně izolační ztráty obsahuje výchozí plynná směs v uzavřených buňkách pěny s výhodou 1 až 60 molárních procent C_{2-6} polyfluorouhlovodíkové sloučeniny, vztaženo na molární množství všech plynů v buňce. S výhodou výchozí plynná směs v uzavřené buňce obsahuje 5 až 55, lépe 10 až 55 a nejlépe 15 až 50 molárních procent

polyfluorouhlovodíkové sloučeniny, zbývající část plynné směsi v buňce jsou sekundární pěnicí činidla a/nebo prekursory pěnicích činidel.

V doporučeném provedení podle vynálezu je polyuretanový nebo polyisokyanurátový polymer dále v přítomnost prekursoru pěnicího činidla jako je např. oxid uhličitý. V tomto doporučeném provedení výchozí plynná směs uzavřená v buňkách vzniklé pěny obsahuje

- /a/ od 1 do 60 molárních procent C_{2-6} polyfluorouhlovodíkové sloučeniny která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy
- /b/ od 40 do 99 molárních procent, vztážno na celkové množství podle /a/ a /b/ oxidu uhličitého.

I když mohou být připraveny pěny které mají výchozí složení plynu s obsahem molárních množství polyfluorované uhlovodíkové sloučeniny /sloučenin/ a oxidu uhličitého mimo uvedené koncentrace, takové pěny nemusí vykazovat výhodné tepelně izolační vlastnosti během času jako pěny podle tohoto předkládaného vynálezu. Pro dosažení optimálních fyzikálních vlastností pěny, včetně výhodné tepelně izolační schopnosti je průměrná velikost buněk pěny menší než 0.5, lépe než 0.45 a nejlépe menší než 0.4 mm.

Porovnání jsou prováděna s "výchozí" plynnou směsí, protože časem se složení této plynné směsi může měnit vzhledem k difuzi dovnitř a ven do prostředí z buňky a naopak.

Ve druhém význaku vynálezu je popsán nový proces přípravy polyuretanové nebo polyisokyanurátové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami která ve svých buňkách obsahuje plynnou směs která obsahuje C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Postup je charakterizován tak, že izokyanát je ponechán reagovat se sloučeninou reaktivní s isokyanátem za přítomnosti 0.5 až 20 hmotnostních procent, vztažených k celkové hmotě isokyanátu a isokyanátové reaktivní sloučeniny, fyzikálního pěnicího činidla obsahujícího C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy, jak bylo popsáno výše.

Isokyanáty vhodné pro použití v tomto procesu podle vynálezu jsou organické polyisokyanátové sloučeniny které mají průměrný obsah isokyanátu od 20 do 50, s výhodou od 20 do 33 hmotnostních procent.

Polyisokyanáty vhodné pro použití v postupu podle vynálezu zahrnují aromatické, alifatické a cykloalifatické polyisokyanáty a jejich kombinace. Příklady těchto typů jsou diisokyanáty jako m- nebo p-fenylen diisokyanát, toluen-2,4,-diisokyanát, toluen-2,6-diisokyanát, hexamethylen-1,6-diisokyanát, tetramethylen-4,4'-diisokyanát, cyklohexyl-1,4-diisokyanát, hexahydrotoluen diisokyanát /a izomery/, naphylen-1,5-diisokyanát, 1-methylfenyl-2,4-fenyldiisokyanát, difenylmethan-4,4'-diisokyanát, 4,4'-difenyldiisokyanát, 3,3'-dimethoxy-4,4'-difenyldiisokyanát a 3,3'-dimethyldifenylpropan-4,4'-diisokyanát; triisokyanáty jako toluen-2,4,6-triisokyanát a polyisokyanáty jako 4,4'-dimethyldifenylmethan-2,2',5,5'-tetraaisokyanát a různé polymethylen polyfenyl polyisokyanáty.

Mohou být použity také surové polyisokyanáty, jako surový toluen diisokyanát získaný fosgenací směsi diaminů toluenu nebo surový difenylmethan diisokyanát získaný fosgenací surového methyldifenylaminu. Doporučené nedestilované nebo surové polyisokyanáty jsou popsány v US patentu 3 215 652.

Zvláště doporučované jsou polyfenylpolyisokyanáty s methylenovými můstky vzhledem k jejich schopnosti síťování polyuretanu.

Isokyanát je použit v množství dostatečném k dosažení dobře zesíťované pravidelné pěny s uzavřenými buňkami. S výhodou je isokyanátový index, t.j. poměr isokyanátových skupin k aktivním vodíkovým atomům u isokyanátové reaktivní sloučeniny přítomné v nenetvorné směsi, je od 0.9 do 5.0, s výhodou 0.9 do 3.0, lépe 1.0 až 2.0 a nejlépe od 1.0 do 1.6.

Sloučeniny reaktivní s isokyanátem které jsou použitelné podle předkládaného vynálezu zahrnují materiály které mají dvě nebo více skupin které obsahují aktivní atom vodíku který bude reagovat s isokyanátem, jak je popsáno v US patentu 4 394 491. Ze sloučenin jsou preferovány takové, které mají hydroxylovou skupinu, karboxylové kyseliny, nebo thiolové skupiny. Polyether polyoly, t.j. sloučeniny které mají řadu etherových vazeb a nejméně dvě hydroxylové skupiny v jedné molekule, jsou obzvlášť preferované vzhledem k jejich požadované reaktivitě s polyisokyanáty.

Vhodné sloučeniny reaktivní s isokyanáty vhodné pro přípravu pravidelné polyisokyanátové pěny zahrnují takové, které mají molekulovou hmotnost od 50 do 700, s výhodou od 70 do 300, lépe od 90 do 200. Takové sloučeniny obsahující aktivní vodík mají s výhodou od 2, s výhodou od 3, a výhodně do 16 a lépe do 8 aktivních atomů vodíku v jedné molekule. Počet atomů aktivního vodíku může být také vyjádřen jako "funkcionalita". Sloučeniny s aktivním vodíkem, které mají funkcionalitu a molekulovou hmotnost mimo uvedených limitů mohou být použity také, ale vlastnosti vzniklé pěny nemusí být vhodné pro běžné použití.

Dále mimo polyether polyoly, jsou vhodné sloučeniny reagující s isokyanáty materiály jako polyester polyoly, polyhydroxylovou skupinou zakončené acetalové pryskyřice, hydroxylem zakončené aminy a polyaminy. Příklady těchto a

dalších sloučenin reagujících s isokyanáty jsou podrobněji popsány v US patentu 4 394 491, zvláště v odstavcích 3-5 tohoto patentu. Nejvíce doporučované pro přípravu pravidelných pěn, podle účinnosti, dostupnosti a ceny, je polyether polyol připravený adicí alkylen oxidu na iniciátor, který má od 2 do 8, lépe od 3 do 8 aktivních atomů vodíku. Příklady takových polyether polyolů jsou komerční výrobky dostupné pod obchodními značkami VORANOL, zahrnující VORANOL 202, VORANOL 360, VORANOL 370, VORANOL 446, VORANOL 490, VORANOL 575, VORANOL 800, všechny prodávané firmou The Dow Chemical Company.

Další nejvíce doporučované polyoly zahrnují alkylenoxid deriváty Mannichovy kondenzace, jak je popsáno např. patentu USA 3 297 597, 4 137 265 a 4 383 102; a amino-alkylpiperaziny iniciované polyoly jak je popsáno v US patemtech 4 704 410 a 4 704 411.

Mimo dříve uvedené kritické sloučeniny je možné, ale často potřebné použít určité další přísady k přípravě polyisokyanátových pěn. Mezi tyto další přísady patří sekundární fyzikální pěnotvorná činidla a rekursory těchto činidel, barviva, katalyzátory, surfaktanty, omezovače hoření, ochranná činidla, antioxidanty, výztužná činidla, plniva a antistatická činidla.

Sekundární pěnotvorná činidla vhodná pro použití v přísadách s polyfluorovanými sloučeninami musí splňovat veškeré požadavky jestliže je připravována pěna s fyzikálním pěněním činidlem které neobsahuje chlorové a/nebo bromové atomy. S výhodou jsou taková pěnicí činidla chlorfluoruhlovodíky s obsahem vodíku, kterých příklady jsou Chladivo 21, Chladivo 22, Chladivo 123a, Chladivo 124, Chladivo 124a, Chladivo 133 /všechny izomery/, Chladivo 141b, Chladivo 142, Chladivo 151. Z těchto jsou nejvhodnější Chladivo 123 /všechny izomery/,

Chladivo 141b a Chladivo 142 /všechny izomery/, protože jsou snadněji komerčně dostupné, navíc navíc mají nízký potenciál vytěsnění ozónu.

Kromě těchto výše uvedených sekundárních fyzikálních pěnicích činidel mohou být použity také další nízkovraucí sloučeniny, včetně např. oxidu uhličitého, dusíku a argonu.

Prekursory pěnicích činidel jsou sloučeniny které během přípravy pěny reagují s jednou nebo více sloučeninami obsaženými v pěnotvorné směsi, a/nebo se rozkládají za vzniku plynu, který působí jako pěnicí činidlo. Příkladný a doporučený prekursor pěnotvorného činidla je voda, která reaguje s izokyanátem za vzniku plynného oxidu uhličitého. Další prekursory pěnicích činidel produkujících oxid uhličitý zahrnují amino/oxid uhličitý komplexní sloučeniny jak je popsáno v patentu USA 4 735 970 a 4 500 656.

Jestliže je voda obsažena v pěnotvorné směsi, je přítomna v množství s výhodou od 0.5 do 10.0, lépe od 1.0 do 7.0 a nejlépe od 2.0 do 6.0 a nejvíce výhodně v množství od 2.5 do 5.0 hmotnostních procent vztahených k celkovému množství sloučeniny reagující s isokyanátem ve směsi. Pokud použita polyfluorouhlovodíková sloučenina je C_{4-6} polyfluorová uhlovodíková sloučenina, pak voda je s výhodou použita v množství od 2.5 do 5.0, nejlépe od 2.8 do 4.5 hmotnostních procent.

Výhodně jsou pro průběh reakce mezi sloučeninou reaktivní s isokyanátem a polyisokyanátem použity jeden nebo více katalyzátorů. Mohou být použity všechny vhodné polyuretanové katalyzátory, tedy sloučeniny terciálních aminů a organokovové sloučeniny. Příklady sloučenin terciálních aminů zahrnují triethylen diamin, N-methylmorfolin, penta-methyldiethylentriamin, tetramethylethyldiamin, 1-methyl-

-4-dimethylaminoethylpiperazin, 3-methoxy-N-dimethylpropylamin, N-ethylmorfolin, diethylethanolamin, N,N-dimethyl-N,N'-dimethylisopropylpropylendiain, N,N-diethylaminopropylamin a dimethylbenzylamin. Příklady organokovových katalyzátorů zahrnují organortuťné, organeolovnaté, organoželezité a organocínaté katalyzátory, kde jsou organocínové katalyzátory preferovány nejvíce. Vhodné cínové katalyzátory zahrnují chlorid cínatý, cínové soli a karboxylové kyseliny jako je dibutylcín di-2-ethyl hexanoát, nejvhodnější organokovové sloučeniny jsou popsány v patentu USA 2 846 408. Katalyzátory podporující trimerizaci polyisokyanátů a tvorbu polyisokyanurátových polymerů jsou alkoxidy alkalických kovů, karboxyláty alkalických kovů, nebo sloučeniny kvarterních aminů mohou být případně použity také.

Pokud jsou použity, pak množství použitého katalyzátoru je dostatečné pro zvýšení rychlosti polymerizační reakce. Požadované množství musí být určeno experimentálně, ale obecně se pohybuje v rozmezí od 0.001 do 3 hmotnostních dílů na 100 dílů sloučeniny reagující s isokyanátem, v závislosti na typu a aktivitě katalyzátoru.

Obecně je hlavně podporováno použití malého množství povrchově aktivního činidla /surfaktantu/ ke stabilizaci pěněné směsi během její polymerace. Tyto surfaktanty obsahují s výhodou kapalný nebo tuhý organosilikonový surfaktant. Další, méně preferované surfaktanty jsou polyethylenglykol-ethery s dlouhým alkoholovým řetězcem, terciální aminy nebo alkanolaminy, soli s dlouhým alkylovým řetězcem sulfátových esterů kyselin, alkylsulfonátové estery a alkylarylsulfonové kyseliny. Tyto surfaktanty jsou použity v množství dostatečném ke stabilizaci pěnicí směsi proti ssedání a tvorbě velkých, nestejných buněk. Typicky je dostatečné množství od 0.2 do 5 dílů surfaktantu na 100 hmotnostních dílů polyolu .

V procesu přípravy pěn na bázi polyisokyanátů, jsou polyoly, polyisokvanáty a další složky smíchány, pečlivě promíchány a ponechány expandovat a polymerovat do formy porézního celulárního polymeru. Nepožaduje se použití zvláštní mísicí aparatury a běžně jsou používány různé typy míchacích hlav a rozstřikovacích aparatur. Často je výhodné, ale ne nutné, smíchat některé výchozí materiály před reakcí polyisokyanátu a složek reaktivních s isokyanátem. Například je často použitelné smíchat polyol/y/, pěnicí činidlo, surfaktanty, katalyzátory a další složky kromě isekyanátů, a potom míchat tuto směs s polyisokyanátem. Jinak mohou být všechny složky uváděny individuálně do míchací zóny, kde se mísí polyisokyanáty a polyol/y/. Také je možné předreagovat všechny nebo část polyolu s polyisokyanátem za vzniku prepolymeru.

Ve třetím význaku vynálezu je popsána sloučenina reaktivní s isokyanátem vhodná pro reakci s isokyanátem při přípravě polyuretanové nebo polyisokyanurátové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami.

Směs reaktivní s isokyanátem je charakterizována tím, že obsahuje nejméně jednu sloučeninu reaktivní s isokyanátem jak již bylo popsáno, a od 0.5 do 20 hmotnostních procent, vztaženo k sloučenině reaktivní s isokyanátem spolu s fyzikálním pěnicím činidlem, fyzikálního pěnicího činidla sestávajícího z C_{2-6} polyfluoruhlovodíkové sloučeniny která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy. S výhodou je fyzikální pěnicí činidlo přítomno ve směsi v množství od 0.5 do 17, lépe od 1.0 do 10 a přednostně od 1.5 do 8 hmotnostních procent.

Ve čtvrtém význaku vynálezu je popsán laminát který sestává z nejméně jedné krycí vrstvy která pokrývá výše popsanou polyurethanovou nebo polyisokyanurátovou pěnu. Krycí vrstva, která může být z papíru, kovu, dřeva nebo

termonlastového nebo termosetového polymeru, je nalepena na polyuretanovou nebo polyisokyanurátovou pěnu která je připravena s pomocí fyzikálního pěnicího činidla které obsahuje C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

Vhodný proces pro přípravu takového laminátu je popsán např. v patentech USA 4 707 401 a 4 795 763.

Pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami podle předkládaného vynálezu mají řadu použití, jako např. izolace spray-ováním, izolace podlah vypěňováním na místě a laminováním.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady jsou uvedeny pro objasnění vynálezu a v žádném směru neomezují použití vynálezu. Nemí-li uvedeno jinak, všechny díly a procenta jsou hmotnostní.

Pěny jsou připraveny v nízkotlakém vypěňovacím zařízení. Vlastnosti vzniklých pěn jsou určovány u vzorků rozměrů 20 x 20 x 20 cm bloku pěny s udanou objemovou hustotou.

Expanze po zformování je měřena v milimetrech ve směru zvětšování zformované pěny o rozměrech 20 x 20 x 20 cm. Expanze je pozorována po polymeraci po dobu 10 minut na příslušné straně bloku, který byl otevřen po 3 nebo 4 minutách polymerace. Expanze je pozorována tak, jak pěna roste ven otevřenou stranou. Nižší hodnota expanze značí zlepšenou deformační účinnost.

Tepelná izolace, K-faktor, je měřen na přístroji Anacon Model 88 Thermal Conductivity Analyzer /přístroj k měření tepelné vodivosti/ který má chladnou a teplou desku s teplotami 10.2 a 37.8°C. Vzorky pěny použité k určení K-faktoru

jsou uloženy při laboratorní teplotě, tlaku a vlhkosti. Nižší hodnoty /mW/MK/ ukazují na lepší tepelně izolační vlastnosti.

Síla ke stlačení byla měřena v souběžném a kolmém směru vzhledem k růstu s použitím vzorků velikosti 5 x 5 x 5 cm ze středu bloků pěny 20 x 20 x 20 cm. Síla ke stlačení byla sledována při desetiprocentním stlačení.

Průměrná střední velikost buněk byla stanovena v tenkém řezu pěny s použitím mikroskopu s polarizovaným světlem s použitím metody Qantimet 520 Image analysis system pro studium buněk.

Zde uvedená metoda použitá k výpočtu vodivosti tepla v plynné směsi v uzavřených buňkách pěny odpovídá Lindsay-Bromley metodě, popsané v Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 42, s. 1508 /1950/, s použitím teplotně závislé Sutherlandovy konstanty; zde je uvedena diskuze její aproximace.

Složení plynné směsi pro výpočet je takové, jaké je předpokládáno pokud budou zadrženy pěnicí látky a plyny ve výchozí pění podle složení reakční směsi.

Fyzikální vlastnosti různých pěnicích činidel použitých v následujících příkladech jsou:

Pěnicí činidlo	b.varu °C 760mm Hg	plyn.tep. vodivost mW/MK, 25°C	rel.pot. vyt.ozonu /1
R-134a: $C_2H_2F_4$	-26	15,5	0.0
R-11 CCl_3F	+24	7,9	1.0
R-142b ⁺ $C_2H_3ClF_2$	-9	11.7	0.06

⁺ srovnávací pěnicí činidlo pro použití dle vynálezu
¹ potenciály jsou relativní k Chladiwu R-11

Příklad 1

V tomto příkladě popsána tepelně izolační účinnost polyuretanové pěny během času, která obsahuje v buňkách směs plynů s 50 mol. procenty oxidu uhličitého a 50 mol. procenty fyzikálního pěnicího činidla /založeno na složkách obsažených v pěnětvorné směsi/.

Vzorek 1 vykazuje výhodné použití Chladiwa R-134a. Srovnávací příklady - vzorky A a B jsou pěny připravené se srovnávacími pěnicími činidly, Chladiwy R-11 a R-142b.

Vlastnosti pěny jsou uvedeny v Tabulce I a tepelně izolační vlastnosti v Tabulce II.

Data uváděná v Tabulce I ukazují, že pěny připravené s Chladiwem R-134a mají stejné nebo lepší mechanické a fyzikální vlastnosti než pěny připravené se srovnávacími pěnicími činidly.

V Tabulce II tepelně izolační vlastnosti ukazují, že tepelně izolační ztráta během času je menší u pěny, která obsahuje v buňkách plynnou směs s obsahem Chladiwa R-134a.

Vyšší hodnoty výchozí tepelné vodivosti v uvedeném příkladu nejsou překvapivé vzhledem k relativním tepelným vodivostem plynů. Velmi neočekávané je však výrazné zmenšení tepelně izolačních ztrát v poměru k vypočtené vodivosti plynu směsi plynů obsažené zpočátku v buňkách pěny.

Buňky pěny obsahují zpočátku 50 molárních procent oxidu uhličitého, který je schopen difundovat ven poměrně rychle, kdy v buňkách zůstává plynná směs značně obohacená fyzikálním pěnicím činidlem. Dalo by se tedy přepokládat, že pěny které obsahují v buňkách zvýšenou koncentraci plynu s vyšší

tepelnou vodivostí budou vykazovat výrazně vyšší ztrátu tepelné izolace během času, ale nebylo to pozorováno.

Pozorovaný rozdíl mezi tepelnou vodivostí výchozí směsí plynu v buňkách a touto vodivostí vypočtenou ukazuje, že přestup tepla radiací a vedení tepla v pevné látce brání plynné vodivosti. Jakmile je utvořena struktura pěny, velikost prostupu tepla pomocí vodivosti tuhou látkou a radičním mechanismem se během času nemění a proto všechny změny tepelně izolačních vlastností pěny během času mohou být vztahovány pouze na složení plynu v buňkách.

Je důležité upozornit na skutečnost, že pěna připravená s Chladičem R-134a má výrazně nižší přestup tepla vodivostí v pevné látce a radičním mechanismem než srovnávací pěny.

TABULKA I

	Fyzikální pěnicí činidlo /B.A./		
	1	A ⁺	B ⁺
	/R-134a/	/R-11/	/R-142b/
Polyol ¹	100	100	100
Isokyanát ²	157	157	157
Isokyanátový index	1.05	1.95	1.05
B.A.hm% k polyolu	16.3	22	16
B.A.hm% ve směsi	6.0	7.9	5.9
Prostorová hustota pěny /kg/m ³ /	32.5	30	30
následná expanze /mm/			
3 min. /10 min polymerace/	5.1	7.2	8.1
4 min /10 min. polymerace	2.0	6.4	6.3
Síla ke stlačení			
10% komprese	164/193	125/72	119/82
II/1 k růstu			
Střední průměr buněk /mm/	0.44	0.58	0.60

+ Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

¹ Úplně definovaný polyolový systém obsahující sacharozo-glycerinový iniciovaný polyether polyol a cca 3 hm% vody

² Surový polymerní methylen difenylisokyanát, průměrná funkcionalita 2.7, obsah -NCO - 31% hm.

TABULKA II

	1	A ⁺	B ⁺
	/R-134a/	/R-11/	/R-142b/
Vypočtená vodivost			
plynu v buňce /mW/MK/	15.91	11.44	14.54
Změřená vodivost pěny			
/mW/MK/ výchozí:	21.5	19.0	21.0
během času/47dní/26.3		23.9	25.6
Změřená ztráta /mW/MK/	4.8	4.9	4.6
% ztráty vzhledem k vodivosti			
plynu v buňce	30.1	42.8	31.6

⁺Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

Příklad 2

Podobná řada pěn jako v Příkladu 1 byla připravena tak, že se pěny odlišovaly tím, že obsahovaly výchází plyn v buňce s obsahem 78 molárních procent oxidu uhličitého a 18 molárních procent fyzikálního pěnicího činidla. Fyzikální vlastnosti vzniklých pěn a jejich tepelně izolační vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce III a Tabulce IV.

Výrazně nižší pozorovaná procentuelní ztráta tepelné izolace vzhledem k výchozí tepelné vodivosti plynu v buňce byla pozorována při použití Chladiwa R-134a.

V tomto případě je pozorovaná tepelná vodivost pěny obsahující Chladivo R-134a ve směsi plynů v buňkách je po 40 denním stárnutí nižší než u pěn připravených se srovnávacím pěnicím činidlem.

Polyurethanové pěny mohou být připraveny tak, že výchozí směs plynů v bunce obsahuje hlavně oxid uhličitý /vodivost plynu 16mW/MK/. Takové pěny při stejné hustotě vykazují typicky výchozí tepelnou vodivost od 23 do 24 mW/MK a které při stárnutí během stejné doby zhoršují tyto hodnoty na 32 až 33 mW/MK. Dále, tyto pěny obecně vykazují nomálně nízkou rozměrovou stálost na rozdíl od přijatelné rozměrové stability kterou mají pěny podle tohoto předkládaného vynálezu.

Je možno pozorovat, že pěny připravené za použití polyfluoruhlovodíkové uhlovodíkové sloučeniny která neobsahuje chlorevé nebo bromové atomy vykazuje omezenou ztrátu tepelné izolace během času, relativně k pěnám připraveným se srovnávacími, alternativními pěnicími činidly, při běžné aplikaci v komerčním využití u "ekologicky čistých" procesů.

TABULKA III

	Fyzikální pěnicí činidlo /B.A./		
	2	C ⁺	D ⁺
	/R-134a/	/R-11/	/R-142b/
Polyol ¹	100	100	100
Voda	1.5	1.5	1.5
Isokyanát ²	181	181	181
Isokyanátový index	1.05	1.95	1.05
B.A.hm% k polyolu	6.0	8.1	5.1
B.A.hm% ve směsi	2.1	2.8	1.8
Reaktivita /sek./CT/GT/TFT	-/37/60	8/35/60	-/36/60
Hustota při volném růstu	23.9	23.9	24.1
prostorová hustota pěny			
/kg/m ³ /	30	30	30
následná expanze /mm/			
3 min. /10 min.polymerace/	6.6	6.8	6.3
4 min /10 min.polymerace/	4.6	4.6	5.0
Síla ke stlačení			
10% komprese	145/97	133/75	135/86
II/l k růstu			
Střední průměr buněk /mm/	0.40	0.48	0.44

⁺ Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

¹ Úplně definovaný polyolový systém obsahující sacharozo-glycerinový iniciovaný polyether polyol a cca 3 hm% vody

² Surový polymerní methylen difenylisokyanát, průměrná

TABULKA IV

	2 /R-134a/	C ⁺ /R-11/	D ⁺ /R-142b/
Vypočtená vodivost plynu v buňce mW/MK/	16.7	14.5	15.9
Změřená vodivost pěny			
/mW/MK/ výchozí	21.8	20.9	21.8
během času/40 dní/	27.7	28.2	28.6
Pozorovaná ztráta /mW/MK/	5.9	7.3	6.8
% ztráty vzhledem k vodivosti plynu v buňce	35.3	44.1	42.7

⁺ Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

Příklad 3

V tomto příkladě je jako fyzikální pěnicí činidlo použita kombinace tetrafluorethanu /R-134a/ a perfluorhexanu /FC-72/. Výchozí plyná směs v buňce obsahovala 52 molárních procent oxidu uhličitého, 30 molárních procent tetrafluorethanu a 18 molárních procent perfluorhexanu. Fyzikální vlastnosti vzniklé pěny jsou uvedeny dále. Srovnávací příklad ukazuje noužití dichlorotrifluorethanu /R-123/ jako fyzikálního pěnicího činidla.

TABULKA V

	Fyzikální pěnicí činidla /B.A./	
	3	E ⁺
	/R-134a/ FC-72/	/R-123/
Polyol ¹	100	100
Isokyanát ²	157	157
Isokyanátový index	1.05	1.05
B.A.hm% k polyolu	30.6	24.5
B.A.hm% ve směsi	11.9	10.5
Reaktivita /sec./ CT/GT/TFT	-/45/90	4/38/60
Hustota při volném růstu /kg/m ³ /	22.9	23.1
prostorová hustota pěny	30	30
Síla ke stlačení		
10% komprese	95/57	100/55
II/1 k růstu		
Střední průměr buněk /mm/	0.15	0.48
Změřená vodivost pěny /mW/MK/		
výchozí	19.9	18.7
během času /20 dní/	22.7	25.9
Pozorovaná ztráta /mW/MK/	2.8	7.2

⁺ Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

¹ Úplně definovaný polyolový systém obsahující sacharozo-glycerinový iniciovaný polyether polyol a cca 3 hm% vody

² Surový polymerní methylen difenylisokyanát, průměrná funkcionality 2.7, obsah -NCO - 31 hm%.

Příklad 4

V tomto příkladě je jako fyzikální pěnicí činidlo použita kombinace perfluorohexanu /FC-72/ a dichlorotrifluoroethanu /R-123/. Výchzí plynná směs v buňce obsahovala 52 molárních procent oxidu uhličitého, 10 molárních procent perfluorohexanu a 38 molárních procent dichlorotrifluoroethanu. Fyzikální vlastnosti vzniklé pěny jsou uvedeny dále. Srovnávací příklad ukazuje použití dichlorotrifluoroethanu /R-123/ jako fyzikálního pěnicího činidla. Z hodnot uvedených v Tabulce VI je možno pozorovat, že použití pěnicího systému který obsahuje kombinaci polyfluorouhlovodíkové sloučeniny která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy a sekundárního pěnicího činidla které obsahuje chlorové atomy umožňuje dosažení požadované tepelně izolační stability v čase.

TABULKA VI

	Fyzikální měnicí činidlo /B.A./	
	4 /R-123/ FC-72/	F ⁺ /R-123/
Polyol ¹	100	100
Isokyanát ²	157	157
Isokyanátový index	1.05	1.05
B.A.hm% k polyolu	28.7	24.5
B.A.hm% ve směsi	11.2	10.5
Reaktivita /sec./ CT/GT/TFT 5/30/55		4/38/60
Hustota při volném růstu	22.7	23.1
Prostorová hustota pěny /kg/m ³ /	30	30
Síla ke stlačení		
10% komprese	102/66	100/55
II/1 k růstu		
Změřená vodivost pěny/mW/MK/		
výchozí	18.4	18.7
během času /20 dní/	-	25.9
během času /125dní/	24.1	-
Pozorovaná ztráta /mW/MK/	5,7	7.2

⁺ Srovnávací příklad, není příkladem podle vynálezu

¹ Úplně definovaný polyolový systém obsahující sacharozo-glycerinový iniciovaný polyether polyol a cca 3% hm. vody

² Surový polymerní methylen difenylisokyanát, průměrná funkcionálnita 2.7, obsah -NCO - 31 %hm.

Průmyslová využitelnost

Pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami podle předkládaného vynálezu mají řadu použití, jako např. izolace spray-ováním, izolace podlah vypěňováním na místě a laminováním.

PRIL.	PRO VYK. A OB.	OR. II. 3.	00625	21
-------	----------------	------------	-------	----

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polyuretanová pěna s pravidelnými uzavřenými buňkami připravená z pěnotvorné směsi obsahující od 0.5 do 20 hmotnostních procent vztažených k celkové hmotě směsi fyzikálního pěnicího činidla, v y z n a č u j í c í se tím, že fyzikální pěnicí činidlo obsahuje C_{2-6} polyfluorouhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy a kde tepelně izolační ztráta během času je zmenšena ve srovnání s tepelně izolační ztrátou stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravena ze stejné pěnotvorné směsi s obsahem ekvivalentního molárního množství pěnicího činidla ve kterém není přítomna C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové bromové atomy.
2. Pěna podle bodu 1, v y z n a č u j í c í se tím, že polyfluorovaná sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy obsahuje 1,1-difluoroethan /R-152a/, 1,2-difluoroethan /R-152/, 1,1,1-trifluoroethan /R-143a/, 1,1,2-trifluoroethan /R-143/, 1,1,1,2-tetrafluoroethan /R-134a/, 1,1,2,2-tetrafluoroethan /R-134/, pentafluoroethan /R-125/, a hexafluoroethan /R-116/; perfluoro-n-pentan a jeho izomery, perfluoro-n-hexan a jeho izomery a perfluorocyklopropan /C-216/.
3. Pěna podle bodu 2, v y z n a č u j í c í se tím, že polyfluorouhlovodíková sloučenina je 1,1,1,2-tetrafluoroetha nebo perfluoro-n-hexan.
4. Pěna podle bodu 3, v y z n a č u j í c í se tím, že buňky pěny znočátku obsahují směs plynů která obsahuje 1 až 60 molárních procent, vztažených k molárnímu obsahu všech přítomných plynů, polyfluorouhlovodíkové sloučeniny.

5. Pěna podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výchozí plynný obsah buněk obsahuje od 45 do 90 molárních procent oxidu uhličitého a od 10 do 55 molárních procent nelyfluorované uhlovodíkové sloučeniny, vztaženo na množství oxidu uhličitého a polyfluorované uhlovodíkové sloučeniny.

6. Pěna podle bodu 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že průměrná hustota pěny je od 10 kg/m^3 do 200 kg/m^3 .

7. Postup pro přípravu polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami kde v buňkách je plynná směs obsahující C_{2-6} nelyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

/a/ sloučenina obsahující isokyanát je smísená a ponechána reagovat s isokyanátem reaktivní sloučeninou v přítomnosti od 0.5 do 20 hmotnostních procent, vztažených na celkovou hmotnost isokyanát obsahující a s isokyanátem reaktivní sloučeniny, fyzikálního pěnicího činidla obsahujícího polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu, a

/b/ tepelně izolační ztráta pěny je zmenšena relativně k tepelně izolační ztrátě během času stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravená ze stejné pěnotvorné směsi s obsahem ekvivalentního molárního množství pěnicího činidla ve kterém není přítomna C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

8. Směs reaktivní s isokyanátem vhodná pro reakci s isokyanát obsahující sloučeninou při přípravě polyuretanové pěny s pravidelnými uzavřenými buňkami v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs obsahuje

/a/ sloučeninu reaktivní s isokyanátem která má alespoň

2 atomy aktivního vodíku na jednu molekulu a má ekvivalentní hmotnost od 50 do 700, a

/b/ od 0.5 do 20 hmotnostních procent vztažených na celkovou hmotnost /a/ a /b/ látek fyzikálního pěnicího činidla obsahujícího C_{2-6} polyfluorovanou uhlovodíkovou sloučeninu která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy,

která vytváří pěnu kde tepelně izolační ztráta pěny je zmenšena relativně k tepelně izolační ztrátě během času stejné pěny která má stejnou hustotu a je připravená ze stejné směsi reaktivná s isokyanátem v přítomnosti ekvivalentního molárního množství fyzikálního pěnicího činidla ve kterém není obsažena C_{2-6} polyfluorovaná uhlovodíková sloučenina která neobsahuje chlorové nebo bromové atomy.

9. Laminát sestávající z nejméně jedné krycí vrstvy v y z n a č u j í c í s e t í m, že vrstva je nalepena k pěně podle nároku 1.

10. Postup přípravy polyuretanového nebo polyisokyanurátového laminátu v y z n a č u j í c í s e t í m, že

/a/ na nejméně jednu krycí vrstvu je nanесena reakční směs podle bodu 1, a
potom proběhne pěnění a polymerace reakční směsi.