



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.11.77 (P. 202027)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 05.06.1982

Int. Cl²

C08G 18/14
A61F 11/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski, Warszawa - Łódź, Łódź

Twórcy wynalazku: Józef Kieruczenko, Elżbieta Kręzelewska, Zdzisław Sławiński, Stefan Wośko

Uprawniony z patentu: Zakłady Produkcji i Przetwórstwa Pianki Poliuretanowej „Polopren”, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania tworzywa dźwiękochłonnego

1 Przedmiotem wytwarzania jest sposób wytwarzania tworzywa dźwiękochłonnego.

Od dość dawna znana jest właściwość pochłaniania dźwięku przez tworzywa piankowe w związku z czym znalazły one szerokie zastosowanie jako wykładziny dźwiękochłonne do wykładania pomieszczeń i urządzeń a także do wytwarzania ochronników, chroniących narządy słuchu przed nadmiernym i szkodliwym hałasem. Najczęściej stosowane są tworzywa piankowe sztywne, wyprodukowane na bazie spienionego polichlorku winylu lub spienionych poliuretanów.

Istota działania ochronników polega na zamknięciu dostępu falam dźwiękowym do ucha wewnętrznego poprzez szczelne zamknięcie lub odizolowanie przewodu słuchowego, wskutek czego bodźce słuchowe docierają do ucha wewnętrznego drogą kostną, której skuteczność przewodzenia jest znacznie słabsza niż drogi powietrznej. Wśród ochronników można wyróżnić ochronniki jednorazowego użytku, wykonane z waty bawełnianej nasyczonej parafiną oraz z waty szklanej, i ochronniki wielokrotnego użytku, wykonane z gumy lub materiałów pochodnych, a także nauszniki i hełmy.

Do najbardziej skutecznych ochronników należą nauszniki oraz hełmy. Obniżają one próg słyszalności o 40—50 dB przy częstotliwości dźwięków

2 250—8000 Hz, powodując jednak ucisk konch usznych, przegrzewanie skóry głowy i pocenie.

W warunkach przemysłowych najczęściej stosowane są ochronniki w postaci kulistych lub cylindrycznych wkładek, wykonanych z tworzyw 5 piankowych i przeznaczonych do umieszczania w kanałach usznych, przy czym z uwagi na przeznaczenie tworzywu piankowemu stawiane są wysokie wymagania pod względem właściwości, a mianowicie: tworzywo winno dobrze tłumić 10 dźwięki, winno charakteryzować się stosunkowo długim czasem powrotu do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej oraz nie powinno podrażniać naskórka kanału usznego.

15 Duże znaczenie ma stosunkowo długi czas powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej, gdyż przed umieszczeniem wkładki w kanale usznym zginiata się ją w palcach celem zmniejszenia średnicy i dopiero wówczas umieszcza się ją w kanale usznym. Wkładka 20 po pewnym czasie rozpręża się i wypełnia dokładnie kanał uszny. Zbyt krótki czas powrotu sprawia trudność w prawidłowym umieszczeniu wkładki w kanale usznym.

25 Znane są ochronniki słuchu według opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 2325823. Ochronniki te mają kształt kulisty i wykonane są z porowatego tworzywa polimerycznego o porach otwartych i zamkniętych, zaopatrzo- 30 nych w uchwyty ułatwiające wprowadzanie

ochronnika do kanału usznego. Wytwarzanie ochronników odbywa się znanymi sposobami w formie, przy czym stosuje się mieszaninę złożoną z 25—50% wagowych polichloru winylu, 45—74% wagowych zmiekczaczy, 1—5% wagowych środka porotwórczego i ewentualnie inne dodatki. W formie pogrzewanej do temperatury 130—200°C następuje uformowanie ochronnika i połączenie go z uchwytem, przy czym temperatura ta zapewnia zarazem sterylizację ochronników. Próbne cylindryczne kształtki z tego tworzywa o średnicy 25 mm i wysokości 25 mm ściskane przez 22 godziny siłą 306 g/cm², po odjęciu nacisku i po upływie 30 minut winny wykazywać 5—40% deformacji od wysokości pierwotnej. Opisane ochronniki wymagają nadawania kształtu w formach i w stosunkowo wysokiej temperaturze oraz stosowania uchwytów umożliwiających wprowadzanie ochronnika do kanału usznego, co sprawia, iż wytwarzanie ich jest skomplikowane, pracochłonne oraz energochłonne.

Do wytwarzania ochronników według wymienionego opisu patentowego stosuje się także piankę poliuretanową.

Znane są również ochronniki słuchu według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3811437, do którego wytwarzania zastosowano takie składniki jak: polimery etylenu, propylenu, chlorku winylu, octanu winylu, izocyjanianów, octanu celulozy lub izobutylenu. W szczególności zalecane są homopolimery i kopolimery chlorku winylu zawierające przynajmniej 85% wagowych chlorku winylu oraz około 15% wagowych innych monomerów takich jak chlorek winylidenu, estry winylowe kwasów karboksylowych, estry kwasów nienasyconych, aromatyczne związki winylowe, dieny, amidy kwasu akrylowego, nienasycone nityle oraz estry α i β nienasyconych kwasów karboksylowych.

Z plastizolu sporządzonego z wymienionych polimerów, homopolimerów i kopolimerów wraz ze środkami porotwórczymi i znaczną ilością plastifikatorów organicznych uzyskuje się arkusze stabilnego tworzywa piankowego, z którego wykrawa się cylindryczne wkładki o średnicy 14,3—17,5 mm i długości 11—19 mm.

Opisane wkładki obniżają próg słyszalności przy częstotliwości dźwięków 250—8000 Hz o 8—42 dB i stanowią zarazem barierę dla rozumienia mowy, czas zaś powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej wynosi 1—60 sekund, natomiast nacisk konieczny do ściśnięcia wkładki o 60% wynosi 350 G/cm², a nacisk rozprężania wkładki do 40% wynosi nie mniej niż 25 G/cm².

Jak wynika z powyższego konieczne jest wywarcie stosunkowo dużego nacisku celem zmiany kształtu wkładki tak, aby można było umieścić ją w kanale usznym, nacisk zaś jaki wywiera rozprężająca się wkładka powoduje nieprzyjemny ucisk w trakcie wypełniania kanału usznego i użytkowania jej. Ponadto celem nadania wkładce właściwości przenoszenia niektórych dźwięków, na przykład dźwięków mowy, patent St. Zjedn. Am. nr

3811437 przewiduje współosiowe osadzenie we wkładce niewielkiej rurki zagiętej poza obrębem wkładki pod kątem prostym, co jest kłopotliwe i pracochłonne.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania tworzywa dźwiękochłonnego, z którego wykonane wkładki będą charakteryzowały się większą zdolnością pochłaniania dźwięków z jednoczesnym zachowaniem rozumienia mowy, ulegających odkształceniu pod działaniem mniejszego nacisku i rozprężających się również z mniejszym naciskiem w porównaniu z analogicznymi parametrami znanych wkładek, przy zachowaniu czasu powrotu do pierwotnego kształtu w granicach czasu powrotu znanych wkładek.

Cel ten osiągnięto zgodnie z wynalazkiem w sposobie, polegającym na zmieszaniu 40—50 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie hydroksylowej 40, 50 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego, butandiolu, heksantriolu i bezwodnika kwasu ftalowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie hydroksylowej 170, 0—10 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego, butandiolu, heksantriolu, bezwodnika kwasu ftalowego oraz bezwodnika kwasu maleinowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1100 i liczbie hydroksylowej 220, 0—2 części wagowych dwuizocyjanianu toluenu o stosunku izomerów 2,4- i 2,6- wynoszącym 65:35, 18—20 części wagowych poliizocyjanianu zawierającego dwuizocyjanian dwufenylometanu o zawartości grup —NCO około 30%, 0,5 części wagowej wody, 0,9 części wagowej oktanianu cynawego, 2 części wagowe silikonowego środka powierzchniowo czynnego, 30—50 części wagowych organicznej chlorowcowej pochodnej kwasu fosforowego oraz 0,5—1 części wagowej pasty pigmentowej ftalocjaninowej lub benzydynamowej, przy czym ilości dwuizocyjanianów i polioli są tak dobrane, aby stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych wynosił 0,5—0,6 po czym po spienieniu wymieszanych składników w formach w bloki sezonuje się je 2—16 godzin, a następnie poddaje się je 4—7-krotnemu zginiataniu odrębnie w trzech kierunkach do 20—35% pierwotnego wymiaru, na koniec zaś przekrawa się bloki na płyty o określonej grubości.

Z płyt wykrawa się w zasadzie cylindryczne wkładki o średnicy 13—18 mm i wysokości 10—20 mm.

W toku badań audiometrycznych i fizyko mechanicznych wkładek wykonanych z tworzywa wytworzonego sposobem według wynalazku, w warunkach identycznych jak badania przeprowadzone z wkładkami według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3811437 uzyskano następujące wyniki:

Obniżenie progu słyszalności przy częstotliwości dźwięków 250—8000 Hz	— 10—50 dB
Nacisk konieczny do ściśnięcia wkładki o 60%	— 54—110 G/cm ²

Nacisk jaki wywiera wkładka rozprężająca się do 40% — 15—20 G/cm²
 Czas powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej — 7—60 sekund
 Szczególnie dobre wyniki obniżenia progu słyszalności uzyskano przy częstotliwości dźwięków 6000 Hz.

Wkładki wykonane z tworzywa wytworzonego sposobem według wynalazku są nietoksyczne i charakteryzują się średnio o 15% większym obniżeniem progu słyszalności, średnio o 75% mniejszym naciskiem koniecznym do ściśnięcia wkładki o 60% oraz średnio o 40% mniejszym naciskiem rozprężającej się wkładki do 40% przy zachowaniu czasu powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu nacisku odkształcającego na poziomie czasu powrotu znanych wkładek. Ponadto wkładki z tworzywa wytworzonego sposobem według wynalazku, mimo lepszych właściwości tłumienia szkodliwych dźwięków, umożliwiają rozumienie mowy, co jest istotne w przypadku konieczności porozumiewania się osób pracujących w pobliżu siebie w warunkach szkodliwego hałasu, kiedy osoby te mają umieszczone w kanałach usznych wkładki dźwiękochłonne.

Stwierdzono także, iż obok swego zasadniczego przeznaczenia, tworzywo wytworzone sposobem według wynalazku dzięki właściwościom relaksacyjnym nadaje się do wytwarzania materacy przeciwdoleżnowych dla szpitalnictwa oraz do wytwarzania różnego rodzaju wkładek i podkładek stosowanych w ortopedii.

Przykład I. W termostatowanym i zaopatrzonym w mieszadło zbiorniku o pojemności 50 l urządzenia spieniającego przygotowuje się składnik A wprowadzając 12,6 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego z glikolem dwuetylenowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie hydroksylowej 40 o nazwie handlowej Poles 40/21, 15 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu ftalowego, butandiolu i heksantriolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie hydroksylowej 170 o nazwie handlowej Poles 170/12, 2,4 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu ftalowego, bezwodnika kwasu maleinowego, butandiolu i heksantriolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1100 i liczbie hydroksylowej 220 o nazwie handlowej Poles 220/11, 15 kg trójfosforanu dwuchloropropylowego o nazwie handlowej Fyrol FR 2 oraz 0,3 kg pigmentowej pasty benzydynowej o nazwie handlowej Moltoprengelpaste GH. Całość miesza się w ciągu 30 minut z szybkością obrotów mieszadła 38 obr/min w temperaturze 25°C.

W drugim termostatowanym i zaopatrzonym w mieszadło zbiorniku o pojemności 10 l urządzenia spieniającego przygotowuje się składnik B wprowadzając 5,7 kg poliizocyjanianu zawierającego dwuizocyjanian dwufenylometanu o nazwie handlowej Caradate 30 oraz 0,3 kg dwuizocyjanianu toluilenu o nazwie handlowej Desmodur T 65.

W odrębnym otwartym naczyniu o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło laboratoryjne przy-

gotowuje się składnik C wprowadzając 0,15 kg wody, 0,27 kg N-metylomorfoliny, 0,06 kg oktania-cynawego oraz 0,6 kg silikonowego środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej Silicone L 532. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę przelewa się do trzeciego termostatowanego zbiornika o pojemności 5 l urządzenia spieniającego.

Kiedy składniki A, B i C w poszczególnych zbiornikach osiągną temperaturę 25°C, uruchamia się urządzenie spieniające i za pomocą pomp dozujących podaje się je do głowicy mieszającej, skąd mieszanina spływa do prostopadłościenną otwartej formy, w której następuje spienienie tworzywa. Tak otrzymany blok tworzywa sezonuje się przez 10 godzin od momentu wylania, po czym wyjmuje się go z formy i poddaje pięciokrotnemu ściśnięciu odrębnie w trzech kierunkach do 30% pierwotnego wymiaru za każdym ściśnięciem, a następnie blok tworzywa przecina się na płyty o grubości 15 mm, z płyt tych zaś wykrawa się cylindryczne wkładki o średnicy 14 mm. Wykrojone wkładki wykazują następujące właściwości: obniżenie progu słyszalności przy częstotliwości dźwięków 250—8000 Hz wynosi 20—40 dB przy zachowaniu rozumienia mowy, nacisk konieczny do ściśnięcia wkładki o 60% wynosi 55 G/cm², nacisk jaki wywiera wkładka rozprężająca się do 40% wynosi 16 G/cm², czas zaś powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej wynosi 17 sekund.

Wkładkę ściska się w palcach, obracając ją osiowo, po czym ściśniętą umieszcza się w kanale usznym, gdzie rozprężając się wypełnia kanał uszny.

Przykład II. W zbiorniku jak w przykładzie I przygotowuje się składnik A wprowadzając 14,4 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie hydroksylowej 40 o nazwie handlowej Poles 40/21, 15 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu ftalowego, butandiolu i heksantriolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie hydroksylowej 170 o nazwie handlowej Poles 170/12, 0,6 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu ftalowego, bezwodnika kwasu maleinowego, butandiolu i heksantriolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1100 i liczbie hydroksylowej 220 o nazwie handlowej Poles 220/11, 9 kg trójfosforanu dwubromopropylowego o nazwie handlowej Firemaster T 23 oraz 0,2 kg pigmentowej pasty ftalocyjaninowej o nazwie handlowej Moltoprengrünpaste GU. Całość miesza się jak w przykładzie I.

W drugim zbiorniku jak w przykładzie I przygotowuje się składnik B wprowadzając 6 kg poliizocyjanianu zawierającego dwuizocyjanian dwufenylometanu o nazwie handlowej Caradate 30 oraz 0,6 kg dwuizocyjanianu toluilenu o nazwie handlowej Desmodur T 65.

W odrębnym naczyniu jak w przykładzie I przygotowuje się składnik C wprowadzając 0,15 kg wody, 0,27 kg N-metylomorfoliny, 0,06 kg oktania-cynawego oraz 0,6 kg silikonowego środka po-

wierzchniowo czynnego o nazwie handlowej Silicone L 532. Dalej aż do uformowania bloku spienionego tworzywa postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymany blok tworzywa sezonuje się przez 4 godziny od momentu wylania mieszaniny, po czym wyjmuje się go z formy i poddaje pięciokrotnemu ściśnięciu odrębnie w trzech kierunkach do 70% pierwotnego wymiaru za każdym ściśnięciem, a następnie przecina się blok tworzywa na płyty o grubości 17 mm, z płyt tych zaś wykrawa się cylindryczne wkładki o średnicy 15 mm.

Wykrojone wkładki wykazują następujące właściwości: obniżenie progu słyszalności przy częstotliwości dźwięków 250—8000 Hz wynosi 15—30 dB przy zachowaniu rozumienia mowy, nacisk konieczny do ściśnięcia wkładki o 60% wynosi 109 G/cm², nacisk jaki wywiera wkładka rozprężająca się do 40% wynosi 20 G/cm² czas zaś powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej wynosi 10 sekund.

Wkładkę przed umieszczeniem w kanale usznym ściska się w palcach obracając ją osiowo analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład III. W zbiorniku jak w przykładzie I przygotowuje się składnik A wprowadzając 15 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie hydroksylowej 40 o nazwie handlowej Poles 40/21, 15 kg produktu polikondensacji kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu ftalowego, butandiolu i heksantriolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie hydroksylowej 170 o nazwie handlowej Poles 170/12, 12 kg trójfosforanu dwuchloropropylowego o nazwie handlowej Fyrol FR 2 oraz 0,23 kg pigmentowej pasty benzydynowej o nazwie handlowej Molto-pregelbpaste GH. Całość miesza się jak w przykładzie I.

Do drugiego zbiornika jak w przykładzie I wprowadza się 6 kg poliizocyjanianu zawierającego dwuizocyjanian dwufenylometanu o nazwie handlowej Caradate 30. Jest to składnik B.

W odrębnym naczyniu jak w przykładzie I przygotowuje się składnik C wprowadzając 0,15 kg wody, 0,27 kg N-metylomorfoliny, 0,06 kg oktania-cynawego oraz 0,6 kg silikonowego środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej Silicone L 532. Dalej aż do uformowania bloku spienionego tworzywa postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymany blok tworzywa sezonuje się przez 16 godzin od momentu wylania mieszaniny, po czym wyjmuje się go z formy i poddaje pięciokrotnemu

ściśnięciu odrębnie w trzech kierunkach do 75% pierwotnego wymiaru za każdym ściśnięciem, a następnie przecina się blok tworzywa na płyty o grubości 14 mm, z płyt tych zaś wykrawa się cylindryczne wkładki o średnicy 18 mm.

Wykrojone wkładki wykazują następujące właściwości: obniżenie progu słyszalności przy częstotliwości dźwięków 250—8000 Hz wynosi 15—35 dB przy zachowaniu rozumienia mowy, nacisk konieczny do ściśnięcia wkładki o 60% wynosi 72 G/cm², nacisk jaki wywiera wkładka rozprężająca się do 40% wynosi 17 G/cm², czas zaś powrotu wkładki do pierwotnego kształtu po odjęciu siły odkształcającej wynosi 16 sekund.

Wkładkę wprowadza się do kanału usznego analogicznie jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tworzywa dźwiękochłonne-go na bazie poliuretanów, polegający na zmieszaniu i spienieniu składników wyjściowych, **znamienny** tym, że jako składniki wyjściowe stosuje się 40—50 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie hydroksylowej 40, 50 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego, butandiolu, heksantriolu i bezwodnika kwasu ftalowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie hydroksylowej 170, 0—10 części wagowych produktu polikondensacji kwasu adypinowego, butandiolu, heksantriolu, bezwodnika kwasu ftalowego oraz bezwodnika kwasu maleinowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1100 i liczbie hydroksylowej 220, 0—2 części wagowych dwuizocyjanianu toluilenu o stosunku izomerów 2,4- i 2,6- wynoszącym 65:35, 18—20 części wagowych poliizocyjanianu zawierającego dwuizocyjanian dwufenylometanu o zawartości grup —NCO około 30%, 0,5 części wagowej wody, 0,9 części wagowej oktania-cynawego, 2 części wagowe silikonowego środka powierzchniowo czynnego, 30—50 części wagowych organicznej chlorowcowej pochodnej kwasu fosforowego oraz 0,5—1 części wagowej pasty pigmentowej ftalocyjaninowej lub benzydynowej, przy czym ilości dwuizocyjanianów i polioli są tak dobrane, aby stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych wynosił 0,5—0,6, po czym po spienieniu wymieszanych składników w formach w bloki sezonuje się je 2—16 godzin, a następnie poddaje się je 4—7-krotnemu zgniataniu odrębnie w trzech kierunkach do 20—35% pierwotnego wymiaru, na koniec zaś przekrawa się bloki na płyty o określonej grubości.