

(12) **PATENDIKIRJELDUS**

(21) Patenditaotluse number: P199900531	(73) Patendiomanik: Bayer Aktiengesellschaft D-51368 Leverkusen, DE
(85) Rahvusvahelise patendi- taotluse siseriiklikku faasi esitamise kuupäev: 22.11.1999	(72) Leiutise autorid: Norbert Eisen Ulmenallee 59a, D-50999 Köln, DE
(86) Rahvusvahelise patendi- taotluse number: PCT/EP98/02705	Geza Avar Hermann-von-Helmholtz-Strasse 26, D-51373 Leverkusen, DE
(86) Rahvusvahelise patendi- taotluse esitamise kuupäev: 08.05.1998	Peter Haas Zwengenberger Strasse 43, D-42781 Haan, DE
(30) Prioriteediandmed: 21.05.1997 DE 19721220.4	(74) Patendivolinik: Juta-Maris Uustalu OÜ Lasvet Suurtüki 4a, 10133 Tallinn, EE
(24) Patendi kehtivuse alguse kuupäev: 08.05.1998	
(43) Patenditaotluse avaldamise kuupäev: 15.06.2000	
(45) Patendikirjelduse avaldamise kuupäev: 15.08.2002	

(54) **Pehmete kuni poolkõvade polüüretaanintegraalvahtmaterjalide valmistamise meetod**

(57) Leiutise objektiks on polüüretaanist vormitud etteantud kõvadusega tihke ääreala ja märgatavalt pehmema poorse tuumikuga pehmete kuni poolkõvade toodete, niinimetatud integraalvahtmaterjalide valmistamise meetod, kusjuures vahu-tekina kasutatakse C₆-rea süsivesinikke.

(57) The invention relates to a method for producing soft to medium-hard polyurethane moulded bodies having thickened border areas of a given hardness and a markedly softer core, which bodies are called structural foams, in which physical foaming agents from the C₆-hydrocarbon series are used.

PEHMETE KUNI POOLKÕVADE POLÜURETAANINTEGRAAL-
VAHTMATERJALIDE VALMISTAMISE MEETOD

5 Leiutis käsitleb etteantud kõvadusega tihke ääreala ja märgatavalt pehmema poorse tuumikuga pehmete kuni poolkõvade polüuretaanmaterjalide, niinimetatud integraalvahtmaterjalide, valmistamise meetodit, kusjuures vahutekitina kasutatakse C₆-rea süsivesinikke.

10

Tihke ääreala ja poorse sisestruktuuriga pehmete kuni poolkõvade polüuretaanist vormitud toodete saamiseks kasutati vahutekitina peaaegu eranditult monofluorotriklorometaani (R11), kuni selle osoonikihti kahjustavate omaduste kindlakstegemiseni. Seoses selle avastusega töötati välja ja katsetati terve rida uusi fluorisaldavaid vahtu tekitavaid gaase, mis kuuluvad fluoroklorosüsivesinike ja fluorosüsivesinike hulka. Nendes uuringutes kasutati ka juba tuntud süsivesinikke, nagu see ilmneb reast patentidest (DE-A 3 430 285, 15 US 3 178 490, US 3 182 104, US 4 065 410, DE-A 2 622 957, US 20 US 3 931 106 ja DE-A 2 544 560).

Pärast fluorosüsivesinike osoonikihti kahjustava toime teatavaks saamist on tehtud arvukaid katseid teist tüüpi vahutekitite kasutamiseks poorsete polüuretaanide valmistamisel. 25 Nii kirjeldatakse EP-A 364 854-s tihke ääreala ja poorse tuumikuga vormitud toodete, eelistatavalt kingataldade, valmistamise meetodit varemalt tuntud lähtematerjalidest, sealjuures kasutatakse madala keemistemperatuuriga alifaatseid ja/või 30 tsükloalifaatseid süsivesinikke, mille molekulis on 4-8 süsinikuaatomit. Muu hulgas olgu nimetatud alljärgnevad alifaatsed või tsükloalifaatsed süsivesinikud: tsüklobutaan, tsüklopentaan, tsükloheptaan, tsüklooktaan, butaan, pentaan ja isopentaan, hekseen ja isohekseen, heptaan ja isoheptaan ning 35 oktaan ja isooktaan, eelistatavalt tsüklohekseen, isopentaan ja pentaan.

Leiutise eesmärgiks oli selgelt väljendunud integraalstruktuuriga elastsete integraalvahtmaterjalide, mis oleksid

identsed või analoogilised fluoroklorosüsivesinike või fluoro-
süsivesinike abil saadud toodetega, väljatöötamine.

Üllataval kombel ilmnes, et spetsiifiliste C_6 -süsivesinikse-
5 gude kasutamisel vahutekititena võib saada integraalvahtma-
terjale, mis oma survetugevuse ja pinnakõvaduse poolest on
analoogilised R11 ja R141b-ga saadud süsteemidega ning mär-
gatavalt paremad pentaani, tsüklopentaani, R22 või R134a-ga
saadud süsteemidest.

10

Seega pakub leiutis polüuretaanist vormitud tihke ääreala ja
pehme poorse tuumikuga pehmete kuni poolkõvade toodete val-
mistamise meetodit, mida iseloomustab see, et

15 a) orgaanilistel ja/või modifitseeritud orgaanilistel po-
lüisotsüanaatidel ja/või polüisotsüanaateelpolümeeridel
lastakse reageerida

b) vähemalt ühe polüoolkomponendiga, mille OH-arv on 20-200
20 ja funktsionaalsus 2-6, eelistatavalt 2-3,

c) vajaduse korral kombinatsioonis polüoolkomponendiga, mil-
le OH-arv on 201-899 ja funktsionaalsus 2-3 ning

25 d) vähemalt ühe ahelat pikendava komponendiga, mille OH- või
amiinarv on 600-1850 ja funktsionaalsus 2-4 ning

e) vajaduse korral tuntud lisaainete, aktivaatorite ja/või
stabilisaatoritega

30

vee ja C_6 -süsivesiniksegu, mille keemistemperatuur on vahemi-
kus 55-65 °C ja mis hõlmab 2-metüülpentaani, 3-metüülpentaani,
2,3-dimetüülbutaani ning vajaduse korral 2,2-dimetüülbutaani,
manulusel.

35

Leiutisekohase meetodi seisukohalt on oluline, et C_6 -süsivesiniksegu keemistemperatuur oleks nimetatud vahemikus, eelistatavalt vahemikus 58-63 °C.

5 Loomulikult on segus võimalik kasutada ka selliseid C_6 -süsivesinikke, mille keemistemperatuur on väljaspool seda vahemikku. Ainsaks kriitiliseks teguriks on see, et selliste C_6 -süsivesinike osa peab olema selline, et oleks tagatud mainitud keemistemperatuuride vahemik. Leiutisekohase meetodi jaoks on
10 eriti sobiv C_6 -süsivesiniksegu, mis koosneb 2-metüülpentaanist, 3-metüülpentaanist, 2,3-dimetüülbutaanist ja 2,2-dimetüülbutaanist, kusjuures kasutatavad heksaanide kogused oleks alljärgnevatel piiridel: 45-65 massiprotsenti 2-metüülpentaani, 15-30 massiprotsenti 3-metüülpentaani, 10-25 massiprotsenti 2,3-dimetüülbutaani ja 0-10 massiprotsenti 2,2-dimetüülbutaani, kusjuures protsentide summa on iga kord viidud
15 100 massiprotsendini.

Nagu juba eespool mainitud, võib leiutisekohase meetodi korral
20 vahutekitina kasutada ka vett. Polüuretaantoodetes kuuluva vee kogus on tavaliselt 0,05-0,6 massiosa, eelistatavalt 0,1-0,4 massiosa, arvestatuna komponentide b ja c (polüoolkomponentid) 100 massiosa kohta. C_6 -süsivesinike kogus on 0,2-10 massiosa, eelistatavalt 0,5-8 massiosa, arvestatuna komponentide b, c, d ja e või b ja d või b, c ja d või b, d ja e
25 100 massiosa kohta, olenevalt reaktsiooniproductide konkreetsest koostisest.

Leiutisekohase meetodi alusel valmistatud pehmetel kuni pool-
30 kõvadest integraalstruktuuriga polüuretaanvahtudel on äärealas Shore A-kõvadus 60-90 ja survetugevus 80-300 kPa tiheduste 400-600 kg/m³ korral.

Leiutisekohase meetodi eriliseks eeliseks on saadavate vormitud toodete suure pinnakõvaduse (väljendatuna Shore A-na)
35 ja väikese survetugevuse kombinatsioon, mis viitab selgelt väljendunud integraalstruktuurile.

Selline omaduste kombinatsioon saavutatakse ainult leiutisekohase C₆-süsivesiniksegu ja keskkonnakaitse seisukohalt enam mittekasutatavate halogeenitud fluorosüsivesinike R11 või R141b korral.

5

Sobivateks orgaanilisteks polüisotsüanaatideks a on tuntud alifaatsed, tsükloalifaatsed, aralifaatsed ja eelistatavalt aromaatsed polüfunktsionaalsed isotsüanaadid, näiteks EP-A 364 854-s mainitud ühendid. Eriti eelistatavad on toluüleen-
10 diisotsüanaadid ja difenüülmetaandiisotsüanaadid, nende modifitseeritud produktid või nende vastavad eelpolümeerid, mis võivad olla modifitseeritud uretaan-, urea-, biureet-, al-
lofanaat-, karbodiimid- või ureetdioonrühmadega. Aromaatse-
test polüisotsüanaatidest võib eelkõige nimetada 4,4-dife-
15 nüülmetaandiisotsüanaati, 2,4'- ja/või 4,4'-difenüülmetaandi-
isotsüanaadi segusid või puhastamata MDI-produkte ja/või 2,4-
ja/või 2,6-toluüleendiisotsüanaate ning nende segusid.

Polüoolkomponendiks b sobivad sellised ühendid, mille OH-arv
20 on eelistatavalt 20-200, eelistatavamalt 20-50 ja funktsio-
naalsus eelistatavalt 2-3, kusjuures polüeterpolüoolide mo-
lekulmassiks on 2000-8000 ja polüesterpolüoolide molekulmas-
siks 2000-4000. Vajaduse korral võib polüoolkomponendina c
kasutada polüoole OH-arvuga 201-899 ja funktsionaalsusega 2-
25 3. Eriti sobivad on polüeterpolüoolide ja polüesterpolüooli-
de hulgast valitud polüoolid, mis on saadud alküleenoksiidi-
de, nagu näiteks etüleenoksiid või propüleenoksiid, liitumisel
polüfunktsionaalsete lähteainetega, näiteks etüleenglükooli,
propüleenglükooli, glütserooli, trimetüloolpropani, sorbi-
30 tooli ja/või etüleendiamiiniga, või dikarboksüülhapete, nagu
adipiinhape, merevaikhape, glutaarhape, korkhape, sebatshape,
malehape, ftaalhape, kondensatsioonil lähteaineteks olevate
valdavalt bifunktsionaalsete hüdroksükomponentidega, nagu
etüleenoksiidist ja propüleenoksiidist moodustunud etüleen-
35 glükool, propüleenglükool, aga ka glütserool, trimetüloolpro-
paan, etüleendiamiin, propüleenglükool, etüleenglükool, sor-
bitool ja nende segud. Polüoolkomponendina b võib kasutada ka

modifitseeritud polüoole, mis saadakse polükarbamiiddispersioonide või PIPA-polüoolidena polüoolide pookimisel stüreeni ja/või akrüülnitriiliga.

- 5 Polüeeterpolüoole ja polüesterpolüoole võib kasutada kas individuaalsete ühenditena või segatuna.

Kasutamiseks komponendina d sobivad eelkõige sellised ühendid, mille OH- või amiinarv on 600-1850 ja mille funktsionaalsus on 2-4, eriti 2-3.

Näitena võib siin nimetada glükoole, nagu etüleenglükool, 1,4-butaandiool, glütserool, trimetüüloolpropaani ja nende lühikese ahelaga alkoksüülimisprodukte ning dietüültoluüleendi-
15 amiini isomeere. Ristsidujat (ahelat pikendavat komponenti) d kasutatakse koguses 3-20 massiprotsenti, arvestatuna polüoolkomponentide b ja c (juhul, kui esinevad) suhtes, kusjuures eelistatavad on etüleenglükool ja 1,4-butaandiool ning diamiinina dietüültoluüleendi-
20 amiini isomeerid.

Komponentide e all tuleb mõista järgmisi: tertsiarseid aminorühmi sisaldavad ühendid, näiteks 1,4-diaso-(2.2.2)-bitsüklooktaan ja bis(2-dimetüülaminoetüül)eeter, aga ka metallorgaanilised ühendid, näiteks dimetüültinadilauraat või dibütüültinadilauraat, samuti ka värvipastad, kaitsevahendid kollaseks muutumise vastu, täiteained, tulekindlust tõstvad ained, sisemised vormist vabanemist soodustavad ained ja stabilisaatorid, mis kõik on teada EP 0 364 854 põhjal.

- 30 Kogused olenevad konkreetsest kasutusvaldkonnast ja neid võib kindlaks määrata eelnevate katsete alusel.

Leiutisekohaste vormitud toodete valmistamine on spetsialistidele samuti tuntud ning seetõttu ei kirjeldata seda siin-
35 kohal lähemalt. Seoses sellega viidatakse taas EP-A 364 854-le.

Leiutisekohaste vormitud toodete kasutusvaldkonnaks on näiteks jalgrattasadulad, sõidukite salongis olevad ohutust tagavad tooted (käetoed, peatoed, rooliümbrised), mootorrattalistmed, büroomööbli ja ka meditsiinis kasutatavate eriotstarbeliste toolide käetoed.

Leiutisekohase meetodi kasutamisel ilmnes üllataval kombel, et spetsiifilise C₆-süsivesiniksegu, mille keemistemperatuur on vahemikus 55-65 °C, korral on olemas eelised vahutekiti efektiivsuse, pinnatugevuse ja survetugevuse seisukohalt, võrreldes näiteks EP 364 854-s eelistatavalt kasutatavana nimetatud tsükloheksaaniga.

NÄITED

15

Toorainete kirjeldus

Polüool 1: Polüeeterpolüool OH-arvuga 29, mis on valmistatud 80 massiprotsendi propüleenoksiidi ja 20 massiprotsendi etüleenoksiidi lisamisel propüleenglükoolile, kui valdavalt primaarsete OH-rühmadega lähteaine.

Polüool 2: Polüeeterpolüool OH-arvuga 28, mis on valmistatud 80 massiprotsendi propüleenoksiidi ja 20 massiprotsendi etüleenoksiidi lisamisel trimetüloolpropanile, kui valdavalt primaarsete OH-rühmadega lähteaine ning mis on kuni 20% ulatuses poogitud stüreen/akrüülnitriiliga.

30

Polüool 3: Polüeeterpolüool OH-arvuga 35, mis on valmistatud 87 massiprotsendi propüleenoksiidi ja 13 massiprotsendi etüleenoksiidi lisamisel trimetüloolpropanile, kui valdavalt primaarsete OH-rühmadega lähteaine.

35

Polüisotsüanaat A

28% isotsüanaadisisaldusega polüisotsüanaateelpolümeer, mis on valmistatud aniliin/formaldehüüd-kondensaadi fosgeenimisel saadud difenüülmetaanirea polüisotsüanaatsegu, mille isotsüanaadisisaldus on 30 massiprotsenti, mis sisaldab 80 massiprotsenti diisotsüanatodifenüülmetaani ja 20 massiprotsenti enama tuumade arvuga homolooge, reageerimisel propüleenglükoolil ja propüleenoksiidil kui lähteainetel baseeruva polü-
 10 eetriga, mille OH-arv on 500.

Katseeksemplaride valmistamine

Alljärgnevalt kirjeldatud toorainete segud paigutati polü-
 15 uretaani tavaliseks mehaaniliseks töötlemiseks kasutatavasse temperatuurini 40 °C soojendatud plaadikujulisse vormi mõõtmetega 190 x 155 x 20 mm, tihendati kuni väärtuseni 600 kg/m³ ja eemaldati vormist 10 minuti pärast. Toorainete temperatuur on 25 °C.

20

Polüoolsegu A

Polüool 1	40,0 massiosa
Polüool 2	35,0 massiosa
25 Polüool 3	30,0 massiosa
Etüleenglükool	9,0 massiosa
Vesi	0,1 massiosa
Stabilisaator SH 203, tootja OSi	0,3 massiosa
Aktivaator DABCO 33 LV,	0,35 massiosa
30 tootja Air Products	

Segud katseeksemplaride jaoks

Polüoolsegu A	100 massiosa
35 Vahutekiti	X massiosa (andmeid X-i kohta vaata tabelist 1)
Isotsüanaat A	48 massiosa

Tabel 1

Näide nr	Vahutekiti	Massi- osa	Surve- tugevus [kPa]	Shore A	Korrelatsiooni- faktor: survetugevus/Shore A
5 1 (võrdlus)	R11	15	255	82	3,11
2 (võrdlus)	R14b	15	275	81	3,39
3 (võrdlus)	R22	3	430	84	5,12
10 4 (võrdlus)	R134a	3	462	82	5,63
5 5 (võrdlus)	pentaan	5	483	87	5,55
15 6 (võrdlus)	tsüklo- pentaan	6	437	81	5,39
7 (võrdlus)	2,2- dimetüül- butaan	6	441	81	5,44
8 (võrdlus)	3-metüül- pentaan	9	283	81	3,45
20 9 (võrdlus)	tsüklo- heksaan	15	499	76	6,56
10 10 (leiutis)	heksaani isomeerid*	7	270	82	3,29

25

* Segu: 56 massiprotsenti 2-metüülpentaani
21 massiprotsenti 3-metüülpentaani
17 massiprotsenti 2,3-dimetüülpentaani
6 massiprotsenti 2,2-dimetüülbutaani

30

Keemistemperatuur: ca 61 °C

Integraalvahtmaterjalide omadused määratakse eelkõige pinna-
kõvaduse (möödetud Shore A-des) ja survetugevusega.

35

Eelistatav on suurim võimalik pinnakõvadus (suur tihedus äärealas) koos madala survetugevusega, võrreldes üldise tihedusega.

5 Selline omaduste kombinatsioon oleneb võrdluskatsete tulemuste alusel olulisel määral vahutekiti valikust.

Integraalstruktuuri hindamise aluseks on korrelatsioonifaktor, mis sisaldab survetugevust ja pinnakõvadust.

10

Mida väiksem on korrelatsioonifaktori väärtus, seda parem on integraalstruktuur.

Nagu ilmneb võrdluskatsete 1 kuni 10 tulemustest, on vahutekitite R11 ja R141b abil saadud süsteemidega võrreldavad korrelatsioonifaktorid saavutatavad ainult heksaani isomeeride spetsiifilise segu kasutamisel vahutekitina.

Eelistatavad on segud, mille keemistemperatuur on vahemikus 20 55-65 °C, st, et 2,2-dimetüülbutaani (keemistemperatuur 49,7 °C) osa on võimalikult väike (maksimaalselt ca 10 massiprotsenti).

Pentaani ja tsüklopentaaniga poorseks muudetud süsteemide 25 korral ei ole võimalik saavutada heksaani isomeeride kasutamisel saadavaid väärtusi.

Leiutisekohane heksaani isomeeride segu omab eeliseid ka 2,2-dimetüülbutaani ja 3-metüülpentaani suhtes juhul, kui neid 30 kasutatakse ainsate vahutekititena. Tsükloheksaani korral on puuduseks eelkõige halb vahutekitamine.

PATENDINÕUDLUS

1. Tihke ääreala ja pehme poorse tuumikuga pehmete kuni pool-
5 kõvade polüuretaantoodete valmistamise meetod, mida iseloo-
mustab see, et

- a) orgaanilistel ja/või modifitseeritud orgaanilistel po-
lüisotsüanaatidel ja/või polüisotsüanaateelpolümeeridel
10 lastakse reageerida
- b) vähemalt ühe polüoolkomponendiga, mille OH-arv on 20-200
ja funktsionaalsus 2-6, eelistatavalt 2-3,
- 15 c) vajaduse korral kombinatsioonis polüoolkomponendiga, mil-
le OH-arv on 201-899 ja funktsionaalsus 2-3 ning
- d) vähemalt ühe ahelat pikendava komponendiga, mille OH- või
amiinarv on 600-1850 ja funktsionaalsus 2-4 ning
- 20 e) vajaduse korral tuntud lisaainete, aktivaatorite ja/või
stabilisaatoritega

vee ja C₆-süsivesiniksegu, mille keemistemperatuur on vahemi-
25 kus 55-65 °C ja mis hõlmab 2-metüülpentaani, 3-metüülpentaani,
2,3-dimetüülbutaani ning vajaduse korral 2,2-dimetüülbutaani,
manulusel.

2. Meetod vastavalt nõudluspunktile 1, mida iseloomustab see,
30 et kasutatakse 3-20 massiprotsenti ahelat pikendavat kompo-
nenti d, arvestatuna polüoolkomponentide b ja c suhtes.

3. Meetod vastavalt nõudluspunktile 1, mida iseloomustab see,
et ahelat pikendava komponendina d kasutatakse glükoole.

4. Meetod vastavalt nõudluspunktile 1, mida iseloomustab see, et ahelat pikendava komponendina d kasutatakse dietüülto-
luüleendiamiini isomeeri.

- 5 5. Meetod vastavalt nõudluspunktile 1, mida iseloomustab see, et saadakse vormitud esemed esialgse tihedusega $250-900 \text{ kg/m}^3$.