



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131989**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 G 18/06, B 61 G 11/08

(21) Patentsøknad nr. 3027/71

(22) Inngitt 13.08.71

(23) Løpedag 13.08.71

(41) Alment tilgjengelig fra 14.03.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.05.75

(30) Prioritet begjært 11.09.70, USA, nr. 71555

(54) Oppfinnelsens benevnelse Støtdempende polyureaurethanmaterialer.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, THE,  
1144 East Market Street,  
Akron, Ohio, USA.

(72) Oppfinner  
PEARSON, Charles J., Akron, Ohio,  
DUKES, David L., Kent, Ohio,  
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3194793, 3504901

**131989**

Foreliggende oppfinnelse angår elastiske, støtdempende polyureaurethanmaterialer som har god støtdempende evne over et relativt stort temperaturområde.

Støtdempende materialer med evne til å absorbere store stöt over et relativt stort område av belastninger har lenge vært ettertraktet. Likeledes har støtdempende materialer med evne til å dempe slike store stöt over et relativt stort temperaturområde, slike som i det minste fra ca.  $5^{\circ}\text{C}$  til ca.  $-40^{\circ}\text{C}$ , lenge vært ettertraktet.

Eksempler på slike støtdempende materialer er formede materialer som elementer eller enheter for jernbanetrekkanordninger og for brostrekk-stötputer. For begge typer enheter er nødvendig at de gir god støtdempning over et stort område belastninger og over et relativt stort temperaturområde.

Jernbanetrekkanordninger er støtdempende anordninger som benyttes på jernbanevogner for å dempe stöt resulterende fra koblingen av jernbanevognene. Forskjellige anordninger har blitt benyttet for slike trekkanordninger. Stålfjæren kunne tidligere benyttes til en slik anordning fordi den hadde gode støtdempende egenskaper ved både lav og meget høy belastning. Dens kompressjonsgrad ved en påført belastning er hovedsakelig konstant over et stort område av påførte belastninger. Imidlertid er stålfjærene ikke praktisk anvendelige som trekkanordninger i jernbanevogner fordi meget store enheter ville være nødvendig.

Følgelig har det vært fremstilt støtdempende anordninger fra andre materialer slik som gummi og andre elastomerer, som er blitt benyttet som trekkanordninger. En type støtdempende anordning har bestått av en serie støtdempende enheter eller puter vanligvis i form av skiver med konkave sider. Hver støtdempende enhet i seriene besto av et elastisk gummi eller gummilignende element, montert mellom og festet til to motstandsytende, støtmottagende anordninger eller plater. De støtdempende enheter eller puter ble montert i serier i trekkanordninger eller de ble plassert i en sylinder med de plane overflater mot hverandre. Sideveggene til de gummilignende elementer var vanligvis konkave. Når således et stöt eller en belastning ble påført trekkanordningen, ytet serien av de støtdempende elementer en samvirkende støtdempning av den påførte belastning, og de gummilignende elementer ble ved sammenpressingen på grunn av den påførte belastning lateralt deformert og sideveggene presset inn i hulrommet mellom elementenes konkave sider og sylinderveggen.

Imidlertid har disse støtdempende anordninger vanligvis betydelig lavere støtdempende egenskaper enn stålfjærer innen et stort område av belastninger. Anordningene har vanligvis gode støtdempende egenskaper ved lav belastning og dårlige egenskaper ved store belastninger. Vanligvis öker kompressjonsmotstanden betydelig ved høye belastninger. De kan til og med fremvise for stor permanent-sammenpressning og ha lav utholdenhet ved gjentatte belastninger. De kan flate ut ved store belastninger. Under de tunge, gjentatte stötbelastninger som påføres en trekkanordning kan således slike støtdempende anordninger ha relativt liten støtdempende evne.

Et unntak til disse ufullkomne støtdempere er de som beskrives i US patentskrift 3.504.901 som tilveiebringer elementer eller enheter med de önskede arbeidskurver med hensyn til sammenpressing og dynamisk stabilitet over et stort område av belast-

ninger, og som er egnet i trekkanordninger. Selv disse støtdempende anordninger har imidlertid alvorlige ulemper idet de, ved lave temperaturer slik som under ca.  $-20^{\circ}\text{C}$ , er tilbøyelige til å stivne, og/eller overføre støtet direkte gjennom vognen uten absorpsjon ved omfattende stötbelastninger. Permanent sammenpresning vil forövrig blir et alvorlig problem med disse støtdempere ved lave temperaturer. Permanent sammenpresning er fastslått ved at støtdemperen gjenvinner sin originale form med en relativt lav hastighet etter at kompresjonskraften er fjernet.

I lys av disse vesentlige og nödvendige krav til støtdempning, er det et mål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe et forbedret elastisk støtdempende materiale. Det er videre et mål å tilveiebringe et materiale som er egnet som formet element for jernbanetrekkanordninger og til stötputer ved broanordninger.

Oppfinnelsen vedrörer et elastisk, støtdempende polyurea-urethanmateriale som sammenpresses fra 0,75 til 1,5 cm ved  $25^{\circ}\text{C}$  når det utsettes for et trykk på  $126,55 \text{ kg/cm}^2$  ens over endeflatene når materialet foreligger som et skiveformet, sylindrisk element med sirkulære, parallelle endeoverflater med diameter 16,5 cm, höyde 3,8 cm og en sidevegg som forbinder endeoverflatene i form av en V-formet grop med like lange sider, idet gropen strekker seg mellom endeoverflatene, og hvor volumet av den faste del av elementet er 150 % av gropens volum.

Ved anvendelse av et slikt materiale med den angitte sammenpressingskarakteristikk ved ca.  $25^{\circ}\text{C}$ , og i særdeleshet ved anvendelse av et slikt formet element med hovedsakelig stive stöt-mottagende plater holdt fast til dets endeoverflater, tilveiebringes en forbedret trekkanordningsenhet eller stötpute med gode støtdempende egenskaper over et stort belastningsområde og temperatur-område.

Ved en  $-40^{\circ}\text{C}$  kaldtemperatur-kompressjonstest som kan utföres på materialet, vil materialet, når dette er formet og herdet til en sirkulær skive med rette sidevegger, diameter 2,87 cm og tykkelse 1,27 cm, ved  $-40^{\circ}\text{C}$  kreve et maksimaltrykk på  $527 \text{ kg/cm}^2$ , fortrinnsvis et maksimaltrykk på  $421 \text{ kg/cm}^2$  påført dens flate overflate, for å sammenpresses 40 %. Denne kaldtemperatur-kompressjonstest er et mål for polyurea-urethanmaterialets stivhet ved lave temperaturer. Det er også et mål for materialets evne til å absorbere

131989

4

energi uten å bli hardt og overføre støtet direkte uten absorpsjon. En støtdemper hvor materialet er anvendt har i alt vesentlig flatet ut når dens prosentvise kompressjon er hovedsakelig konstant og kurven for prosentvis kompressjon mot belastning er hovedsakelig horisontal ved høye belastninger. Evnen til høy energiabsorpsjon uten utflatning er spesielt nødvendig for trekkanordninger for jernbanevogner som utsettes for store støt over et relativt stort temperaturområde, innbefattet temperaturer ned til ca.  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Det elastiske, støtdempende polyurea-urethanmateriale ifølge oppfinnelsen er kjennetegnet ved at det er et reaksjonsprodukt av orthodiklorbenzidin og/eller 4,4'-metylen bis -orthokloranilin med reaksjonsproduktet av 3,3'-bitolylen-4,4'-diisocyanat og reaktivt hydrogenholdige polymere materialer omfattende 30 til 100 vekt% polytetramethylenether-glycoler med en midlere molekylvekt fra 800 til 2200 og 0 til 70 vekt% polyesterpolyoler med en molekylvekt innen området fra 800 til 2200, idet polyestere er valgt blant (a) caprolacton-polyestere fremstilt fra  $\epsilon$ -caprolacton,  $\zeta$ -caprolacton,  $\eta$ -caprolacton og methyl- $\epsilon$ -caprolacton og glycoler inneholdende 2-10 carbonatomer, (b) adipater fra adipinsyre og glycoler inneholdende 2-7 carbonatomer og (c) azelater fra azelainsyre og glycoler inneholdende 2-7 carbonatomer, med det krav at den totale midlere molekylvekt av blandingen av polytetramethylenetherglycol og polyesterpolyol er innen området 1300-1900, idet forholdet mellom isocyanatets isocyanatgrupper og summen av polyolens hydroxylgrupper er fra 1,7 til 2,5 og forholdet mellom aminkomponentens primære aminogruupper og overskudd av isocyanatgruppene over summen av polyolens hydroxylgrupper er innen området 0,6-1, og polyolens syretall er mindre enn 1.

Uttrykket "total midlere molekylvekt" anvendes for å beskrive den totale resulterende molekylvekt av en blanding av polyeterpolyolene (polytetramethylenetherglycoler) og blandingen av polyetherpolyoler og polyesterpolyoler. En blanding med en total midlere molekylvekt på 1400 kan således bestå av polyoler med molekylvekter fra eksempelvis 1000, 1250 og 2000.

Fortrinnsvis er de reaktivt hydrogenholdige materialer en blanding av polytetramethylenetherglycol og polyesterpolyol. Ifølge en foretrukken utførelsesform er polyesterpolyolene valgt blant (a) caprolactonpolyestere fremstilt fra  $\zeta$ -caprolacton og glycoler

valgt fra diethylenglycol og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer, (b) adipater fra adipinsyre og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer og (c) azelater fra azelainsyre og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer. Fortrinnsvis har polyetherpolyol-polyesterpolyol-blandingen en total midlere molekylvekt innen området 1400-1800, og polyesterpolyolen er valgt blant (a) caprolactonpolyestere fremstilt fra  $\epsilon$ -caprolacton og diethylenglycol, (b) adipater fra adipinsyre og glycoler valgt fra 1,4-butandiol og 1,6-hexandiol og (c) azelater fra azelainsyre og glycoler valgt fra 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, idet forholdet mellom isocyanatets isocyanatgrupper og summen av polyolens hydroxylgrupper er fra 1,7-2,0 og forholdet mellom primære aminogruupper og overskudd av isocyanatgrupper over summen av hydroxylgrupper er fra 0,7 til 0,95.

Det er således ønskelig at fra ca. 0,4 til 1,1 mol diamin tilsettes reaksjonsproduktet av blandingen omfattende tilsvarende fra ca. 1,7 til 2,5 mol, fortrinnsvis fra 1,8 til 2,0 mol av diisocyanatet og ca. 1 mol polyetherpolyol eller blanding av polyetherpolyol og polyesterpolyol.

Det er videre et nødvendig trekk ved oppfinnelsen at polytetramethylenetherglycolene, caprolactonpolyestrene, adipatene, azelatene og deres blandinger har et syretall mindre enn 1, fortrinnsvis mindre enn 0,5 og helst mindre enn 0,1.

I praktisk utførelse av denne oppfinnelse, kan det være bekvemt å tilveiebringe polytetramethylenetherglycolen, vanligvis fremstilt fra tetrahydrofuran ved hjelp av alkylenoxyd-initiator med fra 2-4 carbonatomer, slik som ethylenoxyd, med en molekylvekt i området fra ca. 800 til 2200 som en blanding av slike polymere polyoler valgt fra polyoler med molekylvekt innen området fra 800 til 1200 og fra polyoler innen områdene fra 1800-2200.

Caprolactonpolyestrene er hovedsakelig lineære, med hydroxylendegrupper, og er fremstilt ved omsetning av et caprolacton med en glycol med 2 - 10 carbonatomer, fortrinnsvis 2 - 4. Som caprolactoner anvendes  $\epsilon$ -caprolacton, zeta-caprolacton, eta-caprolacton og methyl- $\epsilon$ -caprolacton. Lactonene har 6 - 8 C-atomer i ringen, det anvendes fortrinnsvis slike med 6. Caprolactonpolyesteren skal ha en molekylvekt innen området 800 - 2200, for-

trinnsvis fra 1200 - 2100, med tilsvarende hydroxyltall innen området fra 140 til 45 og 95 til 55.

Adipatene og azelatene har fortrinnsvis en molekylvekt innen området fra 800 til 2200 med tilsvarende hydroxyltall innen området 140 til 50.

Forskjellige egnede glycoler innbefattet rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler, fortrinnsvis dioler med hydroxylendegrupper, og alkyanetherglycoler, fortrinnsvis med hydroxylendegrupper, kan benyttes ved fremstilling av caprolactonpolyestrene, adipatene og azelatene. Representative for rettkjedede alifatiske dioler med hydroxylendegrupper er ethylenglycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,7-heptandiol. Et eksempel på egnede alkyanetherglycoler er diethylenglycol. Hydrocarbondiolene er vanligvis foretrukne ved fremstilling av adipatene og azelatene med 1,4-butandiol og 1,6-hexandiol som foretrukne forbindelser. Caprolactonpolyesteren av  $\epsilon$ -caprolacton og diethylenglycol og polyestere valgt fra tetramethylenadipat, 1,6-hexandioladipat, tetra-methylenazelat og 1,6-hexandiolazelat er spesielt foretrukket. Tetramethylenadipatene og azelatene fremstilles fra 1,4-butandiol og en egnet syre. Polyestrene fremstilles vanligvis ved en temperatur på fra ca. 50 til ca. 300°C og fortrinnsvis innen området fra 120 til 200°C. En katalysator kan benyttes for å øke reaksjonshastigheten om ønskes. For en mer detaljert beskrivelse av fremstillingen av forskjellige egnede caprolactonpolyestere henvises det til U.S. patent 2,933,478.

Det elastiske polyureaurethanmateriale kan fremstilles ved først å omsette en polyetherpolyol eller polyetherpolyol og polyesterpolyol med diisocyanatet under hovedsakelig vannfrie forhold ved en temperatur på fra ca. 100° til 150° i 30 - 60 minutter. Denne reaksjon kan utføres ved atmosfæretrykk eller over eller under atmosfæretrykk. En katalysator kan tilsettes reaksjonsblandingen av diisocyanat-polymerepolyol eller polyol og polyester for å redusere reaksjonstiden. Når en slik katalysator benyttes, er det vanlig å tilsette denne til reaksjonsblandingen før tilsetning av diisocyanatet eller sammen med tilsetning av diisocyanatet. Forskjellige katalysatorer kan benyttes slik som triethylamin, n-methyl-morfolin og n-ethylmorfolin.

Diaminet tilsettes deretter og blandes med det polymere produkt, vanligvis kalt en forpolymer, under hovedsakelig vannfrie forhold. Den resulterende polyureaurethanreaksjonsblanding støpes deretter i en egnet form og herdes under dannelse av det formede elastiske polyureaurethanmateriale ifølge denne oppfinnelse. Reaksjonsblandingen herdes ved ca. 20°C til ca. 50°C, selv om hurtigere herding kan beholdes ved høyere temperaturer, for eksempel fra 50°C til 200°C. Vanligvis tillates reaksjonsblandingen å herde ved 120°C fra 16 - 24 timer.

Når det formede elastiske polyureaurethanmateriale fremstilles ved å overføre polyureaurethanreaksjonsblandingen i en form med den ønskede konfigurasjon og deretter herde polyureaurethanreaksjonsblandingen, kan metallplater egnet som stöt-mottagende plater i en støtdempende anordning plasseres i formen for herding av polyureaurethanreaksjonsblandingen foretas. Hvis ønskes kan et egnet bindemiddel slik som fenol eller polyesterpolyisocyanatlim påføres metallplatene. Eksempler på slike bindemidler eller sementer er beskrevet i U.S. patent 2,992,939 og australsk patent 256,373. Ved å herde polyureaurethanreaksjonsblandingen i nærvær av disse metallplater, vil en metallplate festes til i det minste en av de stöt-mottagende overflater av polyureaurethandelen under dannelse av et laminat av den i Fig. 1 og 2 viste struktur. Metallplatene er vanligvis tilpasset de plane deler av den stöt-mottagende overflate til den støtdempende enhet og har en tykkelse innen området fra 0,159 til 1,27 cm, fortrinnsvis fra 0,317 til 0,635 cm, eller fra 100 til 200 mils (0,254-0,508 cm). Det foretrekkes å benytte stålplater til de stötmottagende plater, slik som varmrullet stål med carboninnhold innen området fra 10/15 til 10/30 SAE.

For ytterligere å demonstrere en anvendelse av oppfinnelsen, henvises det til de vedlagte tegninger hvor

Fig. 1 er en perspektivskisse som viser en form av den støtdempende anordning fremstilt fra det støtdempende materiale iflg. oppfinnelsen.

Fig. 2 er et vertikalsnitt som ytterligere illustrerer støtdempningsanordninger,

Fig. 3 er et vertikalsnitt av støtdempningsanordninger av den type som er vist i Fig. 1 og 2 plassert i en sylinder og rett mot en trykkraft, og hvor støtdempningsanordningen er sammenpresset til ca. 40% av deres opprinnelige høyde.



De støtdempende anordninger eller enheter som er vist i Fig. 1 og 2 omfatter den elastiske, herdede polyureaurethandel 1 festet eller laminert til to motstående og hovedsakelig parallelle stöt-mottagende varmrullede stålplater 2 og 3. En del av sideveggen til det elastiske polyureaurethanmateriale er konkavt i form av en V-formet grop 4. Forholdet mellom volumet som er fortrengt av gropen og volumene av polyureaurethandelen pluss det fortrengte volum multiplisert med 100 er praktisk talt lik den ventede prosent kompressjon. En egnet jernbanetrekkanordning kan lages som vist i Fig. 3 ved å kombinere flere støtdempende enheter under dannelsen av en serie av slike enheter. Som vist i Fig. 3, vil de herdede elastiske polyureaurethandelene under en egnet kompressjonsbelastning deformere og sideveggene presses lateralt utover (5).

Følgende eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen. Mengder og prosenter er angitt på vektbasis hvis ikke annet er angitt.

#### Eksempel 1

Til en reaktor ble tilført under hovedsakelig vannfrie forhold, 600 deler polytetramethylenetherglycolpolymer med en molekylvekt på ca. 1.000 og 600 deler av en polytetramethylenetherglycol med en molekylvekt på ca. 2.000, og hvor disse polyetherglycoler eller polyoler hadde syretall mindre enn 0,5. Polyolblandingen ble omrørt og fikk tørke under redusert trykk i ca. 1 time ved ca. 120°C. Til blandingen ble deretter tilsatt 416 deler 3,3'-bitolylen-4,4'-diisocyanat. Den resulterende blanding ble omrørt og fikk reagere under redusert trykk ved ca. 120°C i 45 minutter. Til blandingen ble deretter tilsatt 133 deler av en blanding av o-diklorbenzidin og 4,4'-metylenbis (2-kloranilin) i et vektforhold på 2:1. Den resulterende blanding ble deretter øyeblikkelig støpt i en form i hvilken det var plassert to sirkulære varmrullede stålplater med en SAE på ca. 10/20 og som hadde en diameter på 16,5 cm og tykkelse 0,35 cm. Platene var dekket med et polyester-polyisocyanatlim for å sikre adhesjon til det støpte polyureaurethanmateriale. Blandingen ble herdet i formen ved ca. 125°C i 16 timer under dannelsen av et polyureaurethanstallaminat som en støtdempende anordning tilsvarende den som er vist i Fig. 1 - 3, idet det formede elastiske polyureaurethanmateriale hadde en diameter på 16,5 cm og tykkelse 3,8 cm. Dets sidevegger hadde en V-formet grop med et volum tilsvarende 2/3 av polyureaurethanets volum.

Den støtdempende anordning ble sammenpresset ca. 1,0 - ca. 1,3 cm ved 25°C ved påføring av ca. 126,6 kg/cm<sup>2</sup> ens over overflaten på de støtmottagende plater. Støtdempere med polyureaurethandler fremstilt ifølge denne oppfinnelse men som har et lavere forhold mellom diisocyanat og polymerpoly-eter, vil vanligvis sammenpresses mer enn 1,5 cm når de utsettes for denne test. Slike støtdempere vil vanligvis absorbere utilstrekkelig mengde energi når de benyttes i jernbanetrekkanordninger, og således være fullstendig sammenpresset for tilstrekkelig kompressjonsenergi er absorbert av trekkanordningen under bruk. De støtdempere som har polyureaurethandel med for høyt forhold mellom diisocyanat og polymerpoly-eter vil vanligvis sammenpresses mindre enn 0,8 cm når de utsettes for denne test. Når disse benyttes i jernbanetrekkanordninger, vil de vanligvis absorbere utilstrekkelig mengde energi før de overfører energien, eller kraften som resulteres av koblingen av jernbanevognen gjennom trekkanordningen, og således nedbrytes under bruk.

En del av polyureaurethanmaterialet ble formet og herdet som en skive med diameter 2,85 cm og tykkelse 1,3 cm. Ved -40°C ble et trykk på 520,3 kg/cm<sup>2</sup> påført dets overflate hvilket var nødvendig for å sammenpresse skiven ca. 40%.

Den støtdempende enhet ble testet for utholdenhet og gjennomgikk uten vanskelighet en -35°C hammerslagtest og en AAR-utholdenhetstest.

Således ble den støtdempende enhet ansett å være akseptabel for bruk i trekkanordninger i jernbanevogner og som bro-støtpute, med gode støtdempende egenskaper og utholdenhet over et stort temperaturområde, slik som fra -40°C til 50°C.

En hammerslagtest er beskrevet hvor først 10 støtdempende enheter tilsvarende de som er vist i Fig. 1-3 plasseres vertikalt i serie i en trekkanordningssylinder mot stöt-belastningen, og med de støtmottagende stålplater plassert mot hverandre. En hammer med vekt 12.247 kg slippes på den ene ende av den vertikalt plasserte sylinder fra forskjellig høyde. Stötet måles, vanligvis uttrykt som høyden/hammeren slippes fra i meter og trekkanordningens kapasitet bestemmes. Kapasiteten måles som det punkt der anordningen "flater ut", dvs. når den begynner å overføre stötet direkte fra hammerslaget istedetfor å absorbere stöt-kraften. Således kan trekkanordningen vanligvis "flate ut" med en 12.247 kg hammer som slippes fra en høyde på 45,7 cm med en stöt-kraft på 5520 kpm. Trekkkanordningen

kjøles deretter til  $-35^{\circ}\text{C}$  og utsettes for 3 slag av hammeren på 12.247 kg ved  $-35^{\circ}\text{C}$ . Kapasiteten måles og trekkanordningen demonteres fulgt av en undersøkelse av stötputene. Et kriterium for ikke-bestått hammerslagtest er svekkelse av stötputene, slik som sprekkdannelse, særlig ved  $-35^{\circ}\text{C}$ , eller utflating ved stötbelastninger mindre enn 5520 kpm ved  $25^{\circ}\text{C}$ .

AAR-utholdenhetstest (American Association of Railroads) kan angis som AAR Spec. M-901-E utholdenhetstest. Denne test er vanligvis lik hammerslagtesten, men starter ved romtemperatur, ca.  $25^{\circ}\text{C}$ . En hammer på 12.247 kg slippes ved forskjellige vertikale høyder fra 2,54 cm til 9,14 cm over et tidsrom inntil 4.830.000 kpm energi er påført anordningen, som vanligvis omfatter 10 stöt-dempende enheter eller puter. Trekkanordningens kapasitet måles både før og etter testen, samt periodevis under testen. Kapasiteten er før, etter, og under testen sammenlignet for å fastslå forandringen. Trekkanordningen demonteres deretter og undersøkes. Betydelig tap av kapasitet eller svekkelse av stötputene, slik som økende sprekkdannelse, er kriterier for ikke å ha bestått denne utholdenshetstest. Det foretrekkes at trekkanordningen når denne er sammensatt av 10 stötputer, har en kapasitet på minst 5520 kpm for utflating, eller 552 kpm pr. stötpute ved  $25^{\circ}\text{C}$ . I denne test påføres hammerslagene gradvis over et tidsrom for å motvirke økende varmedannelse på grunn av at trekkanordningen oppvarmes vesentlig etter hvert hammerslag.

#### Eksempel II

I en reaktor ble innført, under hovedsakelig vannfrie forhold, 245 deler polytetramethylenetherglycol med molekylvekt ca. 1.000, 577,5 deler polytetramethylenetherglycol med en molekylvekt på ca. 2.000, disse polyetherglycoler hadde et syretall på mindre enn 0,5, og 577,5 deler av en polyester av  $\epsilon$ -caprolacton og diethylenglycol med en molekylvekt på ca. 2.000, et hydroxyttall på 59 og et syretall på ca. 0,05 sammen en 14 deler av en aminantioxydant. Blandingen ble omrørt og ble tillatt å tørke (som en forsiktighetsforanstaltning for eventuelt vann) under redusert trykk i ca. 1 time ved  $120^{\circ}\text{C}$ . Til reaktoren ble deretter tilsatt 413 deler 3,3'-bitolylen-4,4'-diisocyanat. Blandingen ble omrørt og fikk reagere under redusert trykk ved ca.  $120^{\circ}\text{C}$  i 45 minutter. Til blandingen ble deretter tilsatt 50,83 deler 4,4'-methylen-bis-(2-kloranilin) og 101,67 deler o-diklorbenzidin.

Den resulterende blanding ble støpt og farget under dannelse av et formet polyureaurethan-stållaminat ifølge den i eksempel I angitte fremgangsmåte, og med de samme dimensjoner.

Den støtdempende enhet ble sammenpresset ca. 1,0 - 1,3 cm ved 25°C ved påføring av en 126,6 kg/cm<sup>2</sup> ens over overflaten på de støtmottagende stålplater.

En del av polyureaurethanmaterialet ble formet og herdet til en skive med diameter 2,87 cm og tykkelse 1,3 cm. Ved -40°C var et påført trykk på overflaten lik 4218 kg/cm<sup>2</sup> nødvendig for å sammenpresse skiven 40 %.

Den støtdempende enhet ble testet for utholdenhet og gjennomgikk en -35°C hammerslagtest og en AAR-utholdenhetstest.

Følgelig ble den støtdempende enhet ansett å være akseptabel for bruk i trekkanordninger i jernbanevogner og også som støtputer for brokonstruksjoner, med gode støtdempende egenskaper og utholdenhet over et stort område av belastninger innen et stort temperaturområde, slik som fra -40°C til 50°C.

De støtdempende enheter som kan fremstilles fra materialene ifølge denne oppfinnelse, og særlig de som beskrives i eksemplene, har meget stor anvendelighet som trekkanordninger for jernbanevogner. I tillegg til de polyesterpolyoler som ble benyttet i eksemplene sammen med polytetramethylen-etherglycol ved fremstilling av de støtdempende materialer med den krevde sammenpressing og kaldtemperaturkarakteristikk såvel som den ønskede dynamiske utholdenhetskarakteristikk (AAR-test) kan som tidligere angitt andre polyesterpolyoler benyttes. Særlig anvendbare er tetramethylenadipat, 1,6-hexandioladipat, tetramethylenazelat og 1,6-hexandiolazelat.

P a t e n t k r a v

1. Elastisk, støtdempende polyurea-urethanmateriale som sammenpresses fra 0,75 til 1,5 cm ved 25°C når det utsettes for et trykk på 126,55 kg/cm<sup>2</sup> ens over endeflatene når materialet foreligger som et skiveformet, sylindrisk element med sirkulære, parallelle endeoverflater med diameter 16,5 cm, høyde 3,8 cm og en sidevegg som forbinder endeoverflatene i form av en V-formet grop med like lange sider, idet gropen strekker seg mellom endeoverflatene, og hvor volumet av den faste del av elementet er 150% av gropens volum, hvilket materiale har gode støtdempende egenskaper også ved lave temperaturer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er et reaksjonsprodukt av orthodiklorbenzidin og/eller 4,4'-metylen bis-orthokloranilin med reaksjonsproduktet av 3,3'-bitolylen-4,4'-diisocyanat og reaktivt hydrogenholdige polymere materialer omfattende 30 til 100 vekt% polytetramethylenether-glycoler med en midlere molekylvekt fra 800 til 2200 og 0 til 70 vekt% polyesterpolyoler med en molekylvekt innen området fra 800 til 2200, idet polyestere er valgt blant (a) caprolacton-polyestere fremstilt fra  $\epsilon$ -caprolacton,  $\gamma$ -caprolacton,  $\eta$ -caprolacton og methyl-  $\epsilon$ -caprolacton og glycoler inneholdende 2-10 carbonatomer, (b) adipater fra adipinsyre og glycoler inneholdende 2-7 carbonatomer og (c) azelater fra azelainsyre og glycoler inneholdende 2-7 carbonatomer, med det krav at den totale midlere molekylvekt av blandingen av polytetramethylenether-glycol og polyesterpolyol er innen området 1300-1900, idet forholdet mellom isocyanatets isocyanatgrupper og summen av polyolens hydroxylgrupper er fra 1,7 til 2,5 og forholdet mellom aminkomponentens primære aminogruupper og overskudd av isocyanatgruppene over summen av polyolens hydroxylgrupper er innen området 0,6-1, og polyolens syretall er mindre enn 1.

2. Polyurea-urethanmateriale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de reaktivt hydrogenholdige polymere materialer er en blanding av polytetramethylenetherglycol og polyesterpolyol.

3. Polyurea-urethanmateriale ifølge krav 1-2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyesterpolyolene er valgt blant (a) caprolactonpolyestere fremstilt fra  $\epsilon$ -caprolacton og glycoler valgt fra diethylenglycol og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer, (b) adipater fra adipinsyre og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer og (c) azelater fra azelainsyre og rettkjedede alifatiske hydrocarbondioler med 4-6 carbonatomer.

4. Polyurea-urethanmateriale ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i-  
s e r t v e d at polyetherpolyol-polyesterpolyolblandingen har en  
total midlere molekylvekt innen området 1400-1800, og polyester-  
polyolen er valgt blant (a) caprolactonpolyestere fremstilt fra  
 $\epsilon$ -caprolacton og diethylenglycol, (b) adipater fra adipinsyre og  
glycoler valgt fra 1,4-butandiol og 1,6-hexandiol og (c) azelater  
fra azelainsyre og glycoler valgt fra 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol,  
idet forholdet mellom isocyanatets isocyanatgrupper og summen av  
polyolenes hydroxylgrupper er fra 1,7-2,0, og forholdet mellom  
primære aminogruupper og overskudd av isocyanatgrupper over summen  
av hydroxylgrupper er fra 0,7 til 0,95.

131989

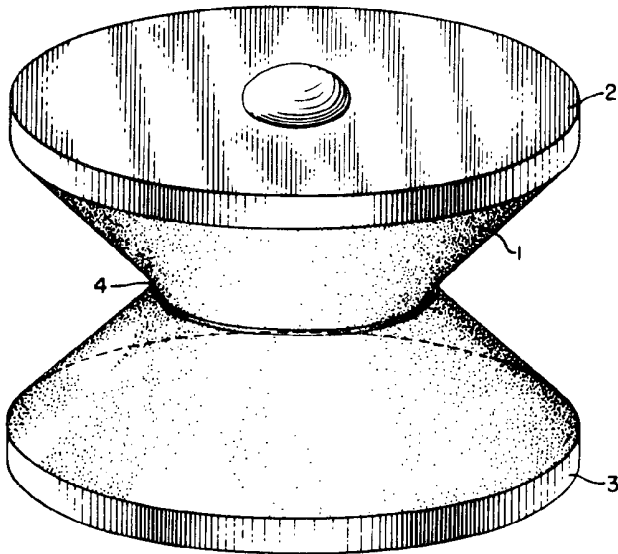


FIG. 1

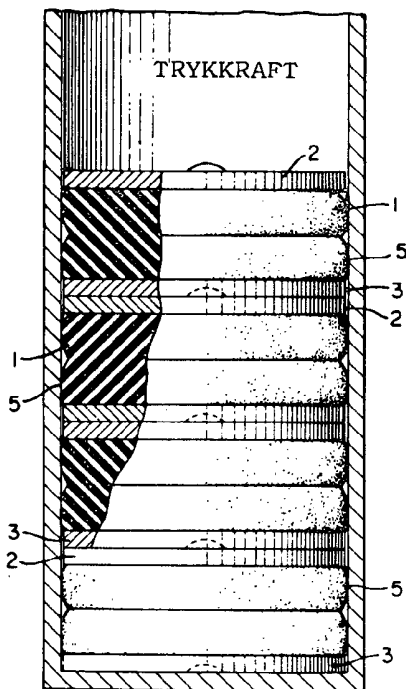


FIG. 3

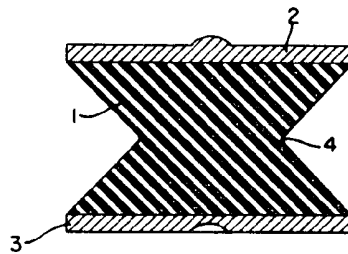


FIG. 2