



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203369

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 23 04 79
/21/ /PV 2790-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

VÝLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE, PLÍČKA EDUARD ing., KARÁSEK OTAKAR ing.
a HLUŠTÍK KAREL ing., GOTTWALDOV

(54) Reaktivní směs umožňující dosažení široké variability vlastností výsledné polymerní hmoty

1

Předmětem vynálezu je reaktivní směs, umožňující dosažení širokého rozsahu vlastností výsledné polymerní hmoty, vytvořené dodatečným působením tepla na reaktivní směs. Je vhodná, zejména pro nanášení a odlévání.

Polyuretanové polymery, díky svým velmi dobrým fyzikálně-mechanickým i hygienickým vlastnostem, nacházejí v průmyslu stále širší uplatnění. Zvláště významná je oblast výroby laků a nátěrů, odlévacích systémů. Významných úspěchů je dosahováno při výrobě nanosovaných a spojených útvarů, plastických kůží pro oděvnictví, obuvnictví, čalounictví, galanterii, při výrobě tuhých až velmi měkkých a pružných laminátů i samonosných fólií.

Do této oblasti aplikace stále šířeji pronikají reaktivní polyuretanové systémy. Jejich určitou výhodou je rychlý, operativní proces přípravy reakční směsi, po níž obvykle bezprostředně následuje vlastní proces aplikace, např. nanášení. Modifikace vlastností výsledného výrobku je možno dosáhnout přidávkou pomocných složek, např. aktivátorů plniv, povrchově aktivních látek apod. Zvláště výhodné je použití systémů, které ve své sestavě neobsahují organická rozpouštědla, jejichž přítomnost je spojena se zhoršením pracovního prostředí, s nutností zachycování exhalací, regenerací rozpouštědel. Z tohoto pohledu významné postavení zaujímají reaktivní systémy obsahující reaktivní isokyanátovou složku, která po reakci s aminosou, případně polyamidovou složkou dává lineární, větvené nebo síťované produkty s širokou škálou vlastností. Nevýhodou tohoto systému je omezená životnost reakční směsi způsobená vysokou reakční rychlostí. K potlačení tohoto do určité míry nepříznivého vlivu jsou voleny obvykle speciální typy substituovaných aminů jako prodlužovadla. Tím se však omezuje rozsah vlastností výsledných produktů, kromě toho je i tak nutno počítat s tím, že reakce izokyanátových a aminosých skupin probíhá okamžitě po smíchání složek, i když je zpomaleno dosažení konečného stavu.

Uvedené nevýhody jsou ve značné míře odstraněny reaktivní směsí, umožňující dosažení široké variability vlastností výsledné polymerní hmoty, vytvořené dodatečným působením tepla

na reaktivní směs, která obsahuje jako jednu ze základních složek reaktivní předpolymer, kterým je adiční produkt polyolu, zejména polyeteru nebo polyesteru s polyizokyanátem, a to aromatickým, alifatickým, cykloalifatickým, případně jejich směsí, přičemž řetězce tohoto adičního produktu mají reaktivní izokyanátové zakončení podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje polymerní modifikační složku, kterou je polyvinylchlorid v množství 1 až 50 % hmot. a blokované polyaminové prodlužovadlo, kterým je adukt polyaminu, případně polyaminoamidu alifatické nebo cykloalifatické povahy, případně jejich směsí s kyslíčnickem uhlíčitým.

Směs podle vynálezu umožňuje dosažení široké variability zpracovatelských vlastností bezrozpuštědlové směsi i vlastností výsledné polymerní hmoty, vytvořené dodatečným působením tepla na reaktivní směs.

Účinkem tepla, zejména při teplotě 120 až 180 °C, dochází k rozložení adičního produktu polyaminového prodlužovadla a kyslíčnicku uhlíčitého a probíhá reakce přítomných izokyanátových skupin reaktivního předpolymeru s uvolněnými aminovými skupinami. Počátek této reakce je tak možno volit.

Podstata směsi podle tohoto vynálezu je v tom, že obsahuje polymerní modifikační složku, kterou je polyvinylchlorid, v množství 1 až 50 % hmot. Jak bylo zjištěno, lze průběh vytvrzovací reakce regulovat nejen vzájemným poměrem reagujících složek, předpolymerů a prodlužovadel, ale i přidávkou polyvinylchloridu i ostatních, dále uvedených modifikačních přísad. Podle přidaného množství působí tento polymer jako disperzní prostředí směsi. Dále bylo zjištěno, že při volbě určitých typů polyvinylchloridů je polyvinylchlorid také chemicky aktivní složkou k izokyanátovým skupinám, takže lze za běžné skladovací teploty jeho pomocí dosáhnout zvýšené viskozity těchto kompozic, např. s malým obsahem plniv, které jsou příliš málo viskozní. Polyvinylchlorid za podmínek tepelného vytvrzování je reaktivní i k polyaminové složce, i když tyto děje jsou složité a neúplné, přesto reakce s polyaminy jde vždy do určitého časově závislého stupně.

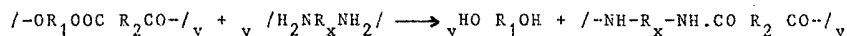
Vedle toho však ve výsledné polymerní soustavě ovlivňuje polyvinylchlorid v souhrnu základních vlastností obsah plastické složky deformace, tepelnou tvarovatelnost, citlivost vůči vysoké frekvenci apod.

Reaktivní směs podle vynálezu může obsahovat 0,1 až 20 % hmot. změkčovadla nebo směsi změkčovadel na bázi esterů dikarboxylových kyselin aromatických, alifatických nebo esterů anorganických, jako jsou např. estery kyseliny ftalové, adipové, sebakové, fosforečné, nebo deriváty glykolu, estery kyseliny citrónové, ricinolejové, deriváty difenylu, případně jejich směs. Mimo uvedené složky může obsahovat 0 až 20 % hmot. polyolu, zejména polyesteru nebo polyeteru, diolu, nebo triolu, případně jejich derivátů nebo směsí, přičemž tento polyol obsahuje reaktivní hydroxylové skupiny. Přidávkou uvedených sloučenin je možno záměrně regulovat větvení řetězce, četnost uretanových vazeb připadajících na určitou délku řetězce, a tím tuhost nebo pružnost výsledného polymeru, hydrofilní vlastnosti apod.

Poměr polyizokyanátů k polyolům v předpolymerech může být odlišný od stechiometrického, ať už u důvodů regulace viskozity, konečné směsné kompozice, nebo s cílem úpravy reakčních poměrů při vytvrzování směsí, což má sekundární vliv i na formování fyzikálně-mechanických vlastností. Přebytek isokyanátů, zejména málo těkavých, může vést při vytvrzování k tvorbě síťovaných tužších struktur. Reaktivní předpolymer má v každém případě isokyanátové zakončení, které reaguje po termickém rozkladu blokovaného polyaminového prodlužovadla s primárními nebo sekundárními, případně amidovými nebo imidovými skupinami. Současně s tím se uvolňuje kyslíčnick uhlíčitý, který může za určitých podmínek působit jako nadouvací. Jsou-li, z reaktivní směsi nanášeny velmi tenké vrstvy, např. okolo 0,1 mm, nevzniká lehčená vrstva, nýbrž vrstva kompaktní. Kompaktní vrstvy mohou vznikat i při silnějších nánosech v tom případě, že rozklad blokovaného prodlužovadla je rychlejší než rychlost reakce mezi izokyanátovými a aminovými skupinami. Tato skutečnost může být výrazně ovlivněna zejména obsahem modifikační složky, kterou je polyvinylchlorid. Polyvinylchlorid, zvláště s přísadou změkčovadla, funguje v určitých poměrech jako důležitá součást kompozice. Při nižších teplotách některá želatinující změkčovadla zvyšují viskozitu kompozice; vhodným výběrem změkčovadla nebo jejich směsi lze docílit toho, že za zvýšené teploty, s výhodou pod bodem rozkladu blokovaného prodlužovadla, se viskozita nánosu ohřevem sníží natolik, že kyslíčnick uhlíčitý snadno ze směsi uniká. Volbou množství polyvinylchloridu, množství změkčovadel a jejich druhu při vhodném výběru blokovaného polyaminu lze vytvořit různé porézní, případně zcela neporézní vrstvy.

Fyzikálně-mechanické vlastnosti vytvrzené vrstvy lze modifikovat také přidávkou polyolů nebo vícemocných alkoholů do reaktivní směsi. Jejich kvalita a množství ve fázi přípravy termoreaktivní směsi a při jejím nanášení upravuje viskozitní chování směsi. Snížení viskozity vykazují zvláště ty polyoly, které mají hydrofilní složku výraznější.

Přídavek polyolů ve směsi však nemá jen tento zřetelně viskozitní vliv na termoreaktivní směs. Lze prokázat, že použitím vhodnějšího polyaminu je možno polyol esterového typu podrobit aminolýze, která se však nemusí v celkových vlastnostech projevit jako degradační faktor. Za určitých poměrů nastává totiž ve směsi při termicky iniciované reakci přeamidace, při níž vznikají polyamidové struktury:



Tyto polyamidové struktury, podle množství, v němž se při reakci vytvářejí, proporcionálně ovlivňují také fyzikálně-mechanické a termické vlastnosti polymerní vrstvy. Jejich přítomnost se projeví jak zvýšením hodnot pevnosti v tahu, tak i ve zvýšení tuhosti a zvýšení bodu tání.

Polyoly včetně vícemocných alkoholů se však mohou zúčastňovat tvorby polymerních struktur také svými hydroxylovými skupinami, kdy reakcí s isokyanáty končenými předpolymery mohou tvořit větvené až síťované prostorové polymerní útvary, ztužující a zpevňující vytvrzené porézní vrstvy.

Neméně významný je i vliv polyolů na strukturu vrstev. Bylo zjištěno, že všechny předchozí faktory ve spojení s povrchovou aktivitou používaných polyolů mají také nemalý vliv na kvalitu povrchu tenkých nanášených teplem tvrditelných vrstev. Přídavek polyolů, případně vícemocných alkoholů způsobuje, že povrchové vrstvy, které jsou ohřívány nejdříve a nejrychleji, začnou se také nejdříve vytvrzovat reakcí deblokovaných aminů s isokyanátem končenými předpolymery. Zvýšením teploty klesá viskozita reagující směsi, v níž působí polyol hydroxylový končený jako další faktor snižující viskozitu. V tomto časovém úseku se chová povrchová vrstva jako samostatný mikrotenký útvar, z něhož kysličník uhličitý, vzniklý deblokací, snadno téká, takže na povrchu vzniká víceméně uzavřená struktura, která tuhne za přispění reakce hydroxylových skupin polyolů, přeamidace polyesterů s diaminy a diaminů s polyvinylchloridem. Vzniklý povrchový vytvrzený útvar má horší tepelnou vodivost než tekutá termoreaktivní směs a tedy opět přispívá k zpomalení ohřevu a tím i reakce v níže od povrchu položených vrstvách. Jakmile i v těchto vrstvách dojde k reakci, která je exotermní, dojde v mikroměřítku k pronikavému ohřevu směsi kumulací tepla ve vrstvách, která má izolační vrstvu z vytvrzeného polymeru. Vytvrzené vrstvy brání úniku kysličníku uhličitého a dojde tedy k jeho expanzi a vzniku porézní struktury uvnitř vrstvy. Tento celý proces trvá okolo 30 sekund a probíhá vlastně symetricky s určitou prodlevou, způsobenou špatnou vodivostí separačního papíru také ze spodní strany nánosu. Tímto mechanismem je dána vlastně konstrukce pěnové vrstvy, která má vždy více pórů ve středu vrstvy než vrstvy okrajové, jež svojí strukturou zajišťují i lepší pevnostní charakter pěnového útvaru.

Reakční směsi podle předmětu vynálezu jsou vhodné zejména pro výrobu nánosovaných a pojených útvarů plastických kůží pro oděvnictví, obuvnictví, čalounictví, galanterii, dále k výrobě tuhých až velmi měkkých a pružných laminátů a samonosných fólií, případně i k přípravě tvarovaných odlévaných lehčených útvarů prodyšných nebo pro kapaliny propustných vložek do filtračních zařízení, tepelně nebo zvukově izolačních vrstev, k přípravě tenkých kompaktních nátěrových nebo lakových vrstev tvrditelných teplem.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady, které však rozsah vynálezu neomezuji.

P ř í k l a d 1

Do polyoxypropylenglykolu o mol. hmot. 2 000 vyhřátého na 90 °C se za vakua zaváděl proud suchého dusíku tak dlouho, až se odstranila veškerá voda, obsažená v polyoxypropylenglykolu. Po odvážení 100 hmotnostních dílů se přidaly 17,4 hmot. díly toluendiisokyanátu a směs se za míchání zahřívala po dobu 3 hod. na 90 °C. Po této době se stanovil obsah isokyanátových skupin, který činil 3,48 %. Takto připravená směs se ochladila na 30 °C za míchání pod dusíkovou atmosférou a vneslo se do ní 5,06 hmot. dílů etylendiaminkarbamátu,

0,66 hmot. dílu diaminobutankarbamátu, 0,25 hmot. dílu polyetylen glykoladipátu o molekulové hmotnosti 1 000, 128,25 hmot. dílu suspenzního polyvinylchloridu o K-hodnotě 70,4 hmot. dílu povrchově aktivní látky ze skupiny vodorozpustných organokřemičitých sloučenin, 0,88 hmot. dílu jemně mletého pigmentu. Míchalo se zprvu při 100 otáčkách za minutu po dobu 10 minut, pak po dobu 30 sekund při 3 000 otáčkách za minutu. Vzniklá homogenní směs se mícháním zahřívala a proto bylo nutno ji pláštěm ochlazovat, aby teplota nepřestoupila 60 °C. Hotová směs se krátce odplynula, nalila na nanášecí zařízení a nanášela nožem o tloušťce 0,2 mm. Vytvrzení se provedlo při 152 °C během 2 minut, vytvrzená vrstva měla na řezu tloušťku 0,6 mm, útvar měl tyto mechanické vlastnosti ve srovnání se stejnou směsí bez polyvinylchloridu:

	Směs z př. 1	Směs bez polyvinylchloridu
Objem. hmotnost	336	350 kg/m ³
Pevnost v tahu	0,64	0,93 MPa
Pevnost v dalším trhání	3,67	1,76 N

P ř í k l a d 2

Odvodněný polyoxypropylenglykol o mol. hmot. 1 200 v množství 150 hmot. dílu se smíchal s 12,5 hmot. díly diisokyanátodifenylmetanu a 34,8 hmot. d. toluendiisokyanátu, za míchání se zvolna zahřál pod dusíkovou atmosférou na teplotu 90 °C, při níž reagoval 3 hodiny. Po této době se stanovil obsah isokyanátových skupin 5,2 %. Předpolymer se ochladil na 30 °C a za míchání se vnesla předem připravená předsměs, složená z 4,8 hmot. dílu metylsilikonové ve vodě rozpustné povrchově aktivní látky, do níž byl vmíchán 1 hmot. díl kovokomplexního v esterech rozpustného barviva z azořady; tato směs byla pak doplněna 64,6 hmot. díly polybutylenglykoladipátu s OH číslem 56 a vnesena do základního roztoku. Hexametylenkarbamát 19,6 hmot. d. a etylendiaminkarbamát 32,3 hmot. d. se promíchá pečlivě se 3,23 hmot. d. emulzního polyvinylchloridu. Tato sypká směs se za míchání vnesla do základní směsi, promíchala se 20 minut při 60 ot./minutu a nakonec 2 minuty při 2 500 ot./minutu.

Ze směsi byla vyrobena nanášecím nožem vrstva 0,3 mm na separační papír, která se vytvrdila za 1,5 min. při 140 °C.

Charakteristické vlastnosti vzniklého porézního nánosu:

Tloušťka porézní vrstvy	0,64 mm
Objemová hmotnost	303 kg/m ³
Pevnost v tahu	0,83 MPa
Pevnost v dalším trhání	1,72 N/mm

P ř í k l a d 3

Odvodněná směs 41 hmot. d. polyoxypropylenglykolu a polytetrametylglykolu 7/30 s hodnotou -OH čísla 56 se smíchala po odstranění vody se 7,14 hmot. d. toluendiisokyanátu, zahřála na 80 °C a ponechala reagovat 4 hodiny za míchání. Stanovení isokyanátových skupin poskytlo hodnotu 3,42 %. Separátně se připravila směs 21,32 hmot. d. dioktylfthalátu s 20 hmot. d. polyvinylchloridu s K-hodnotou 75, která se ponechala 30 min. solvatovat, do ní se postupně přidaly 0,3 hmot. d. pigmentu, 1,5 hmot. d. silikonového tenzidu a 10 hmot. d. kaolínu s velikostí zrna pod 10 μm. Takto připravená směs se nakonec promíchala na míchačce s obvodovou rychlostí 1 800 m/min., načež se do ní převedlo 48,2 hmot. d. předpolymeru. Konečné promíchání směsi se provedlo při 100 otáčkách za minutu, přičemž se chlazením udržovala teplota směsi pod 40 °C a tlak v míchačce na 400 Pa. Homogenita směsi se sledovala nátěrem zkušebního vzorku na skleněnou tabuli natíracím nožem v tloušťce 0,1 mm. Při pozorování nátěru proti světlu nebyly ve vzorku patrné nehomogenity. Vytvrzený vzorek vykazoval subjektivním hodnocením na omak vysloveně zvýšený podíl plastické složky a potlačení elastomerního charakteru.

P ř í k l a d 4

Polyoxypropylenglykol s OH číslem 56 a polyoxyetylenglykol s průměrnou molekulovou hmotností 600 se smíchaly v tříhrdlé skleněné baňce v poměru 286:713. Po vyhřátí na teplotu 100 °C se provedlo odvodnění směsi vakuovou destilací za tlaku 200 Pa. Stanovil se obsah vody Fischerovou metodou a poskytl hodnotu 0,008 % vlhkosti v polyolech.

Poté se směs ochladila na 32 °C, odvážil se 1 kg směsi do baňky opatřené míchadlem a skleněnou zavaděčkou suchého kysličníku uhličitého. Do takto připravené směsi se vneslo 73,1 g trietylentetraminu a za míchání se zaváděl do směsi kysličníku uhličitého tak dlouho, až vymizela reakce na aminoskupiny. Poté se směs vyhřála na 60 °C, vneslo se do ní 500 g roztaveného difenylmetan-4,4'-diisokyanátu a ponechala se reagovat do vymizení hydroxylových skupin. Vzniklá bílá namodralá emulze byla stabilní a nesedimentovala.

Do této emulze se naváží 2 g dietylhexylftalátu, 6 g práškového pigmentu, 40,8 g jemně mletého síranu barnatého, 20,4 g polyvinylchloridu s K hodnotou = 74 a 30,6 g polyoxyetylenglykolu. Směs se homogenizovala při 60 otáčkách za minutu po dobu 30 minut.

Nátěr nožem o tloušťce 0,3 mm na separační papír poskytl po vytvrzení při teplotě 145 °C za 1 minutu pevný film s jemnými pravidelnými póry a velmi měkkým omakem. Porézní film měl tloušťku 0,6 mm a velmi dobře kopíroval vzorek separačního papíru.

P ř í k l a d 5

Odvodňená směs polyoxyetylenglykolu o průměrné mol. hmot. 600, polyoxypropylentriolu s molekul. hmotností 3 500 a polytetrametylenadipátu s mol. hmotností 1 000, smíchaná v poměru 6,48:35,35:13,94, se v množství 55,77 hmot. dílů míchala s 3,6 hmot. díly dietylentriaminu a za míchání se směs probublávala sušeným kysličníkem uhličitým po dobu 2 hodin při množství 0,1 hmot. dílu kysličníku uhličitého za 30 minut. Po 2 hodinách byla reakce na volné aminoskupiny negativní, do bílé emulze se přidalo za míchání 40 hmot. dílů toluendiisokyanátu a směs se zahřála na 60 °C. Při této teplotě se reakční směs udržovala po 4 hod. pod dusíkovou atmosférou za stálého míchání. Po této době stanovený obsah volných isokyanátových skupin činil 4,87 % hmotnostních. 13,94 hmot. d. polytetrametylenadipátu s mol. hmotností 2 000 se míchalo se 7 hmot. díly polyvinylchloridu prosetého přes síto s velikostí ok 0,06 mm 1,04 hmot. díly pigmentu, 3,48 hmot. dílů uhličitánu vápenatého a 1,4 hmot. díly metylsilikonového povrchově aktivního, ve vodě rozpustného činidla se postupně vmíchalo do bílé emulze předpolymeru s prodlužovadlem. Vzniklá homogenní pasta se natřela nožem v tloušťce 1,2 mm na separační papír a dala po vytvrzení při 150 °C za 1 minutu pevnou nlepicivou porézní vrstvu o tloušťce 3,5 mm, která měla proti vzorkům bez přídavku adipátu pevnost v tahu o 37 % vyšší a tuhost subjektivně hodnocená byla výrazně zvýšena, aniž se uplatnil znatelně podíl plastické složky.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Reaktivní směs, umožňující dosažení široké variability vlastností výsledné polymerní hmoty, vytvořené dodatečným působením tepla na reaktivní směs, která obsahuje jako jednu ze základních složek reaktivní předpolymer, kterým je adiční produkt polyolu, zejména polyeteru nebo polyesteru s polyizokyanátem, a to aromatickým, alifatickým, cykloalifatickým, případně jejich směsí, přičemž řetězce tohoto adičního produktu mají reaktivní izokyanátové zakončení, vyznačená tím, že obsahuje polymerní modifikační složku, kterou je polyvinylchlorid, v množství 1 až 50 % hmot. a blokováne polyaminové prodlužovadlo, kterým je adukt polyaminu, případně polyaminoamidu alifatické nebo cykloalifatické povahy, případně jejich směsi s kysličníkem uhličitým.

2. Reaktivní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje přídavek 0,1 až 20 % hmot. změkčovadel na bázi esterů aromatických a alifatických dikarboxylových kyselin nebo esterů anorganických kyselin nebo jejich směsí, popřípadě polymerního změkčovadla na bázi derivátů glykolu nebo difenylu, případně jejich směs.

3. Reaktivní směs podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že obsahuje 0,1 až 20 % hmot. polyolu, zejména polyeteru nebo polyesteru, vícemocných alkoholů, případně jejich derivátů nebo směsí, přičemž tento polyol obsahuje reaktivní hydroxylové skupiny.