



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

238 454

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 26 11 82

(21) PV 9556-81

(51) Int. Cl.

C 08 K 5/29,

C 09 J 3/14

(40) Zverejnené 16 04 85

(45) Vydané 01 10 87

(75)

Autor vynálezu

KOPÁL PAVEL ing. CSc.,

ELIÁŠ RUDOLF ing., PARTIZÁNSKE

(54)

Sposob výroby nesfarbujúceho sieťujúceho
čínidla

Vynález rieši nový spôsob výroby
nesfarbujúceho sieťujúceho čínidla pre
roztokové polymerne lepidla najmä na báze
polyuretánov a polychloroprenu.
Pripravuje sa v prostredí organického
rozpúšťadla adíciou toluendiizokyanátu
na organické látky charakteristické tým,
že v molekule obsahujú aspoň jeden atom
dusíka a tri atomy aktívneho vodíka.

Vynález popisuje spôsob výroby nesfarbujúceho sietujúceho činidla z diizokyanátov a nízkomolekulárnych zlúčenín s väčším počtom aktívnych vodíkov v prostredí rozpúšťadiel. Činidlo je určené pre sietovanie polymérnych zlúčenín s tzv. pohyblivým vodíkom, najmä polychloroprénových lepidiel a elastických polyuretánov so sklónom ku kryštalizácii, používaných pre spájanie obuvníckych materiálov lepením.

V obuvníckej výrobe sa používa viacfunkčných izokyanátov ako sietovadiel do polychloroprénových a polyuretánových lepidiel. Prídavok 5 - 10 % viacfunkčných izokyanátov do lepidiel na báze polychloroprénu je zdôvodnený tým, že pri polymerizácii 2-chlórbutadienu v nepatrnej miere prebieha tiež adícia v polohách 1,2 a 3,4, čím sa chlór dostáva do alyl polohy.

Chlór v alyl polohe pôsobením vlhkosti hydrolyzuje a v reťazci polyméru sa vytvárajú -OH skupiny. Vzniklé hydroxylové skupiny potom reagujú s voľnými -NCO skupinami sietujúceho činidla, čím dochádza k zosieteniu polychloroprénového polyméru.

Účinok týchto činidiel na polyuretánové elastoméry sa vysvetľuje nasledovne: Polyuretány pre lepidlá sú terminované -OH, alebo -NH₂ skupinou. Izokyanátové sietujúce činidlo reaguje nielen s týmito koncovými skupinami, ale aj s vodíkmi v uretánovej skupine, s alofanátmi a biuretmi a vytvára priestorovú sieť.

Polyuretánové lepidlá sú vhodné pre spájanie lepením; mazaných prírodných usní s obsahom tuku 12 - 20 %, plastic-

kých a syntetických usní s podošvami na báze polyvinylchloridu, polyuretánov a termoplastických elastomérov. Ich základ tvoria elastické polyuretány so silným sklonom ku kryštalizácii. Do týchto lepidiel sa pridáva 5 až 10 % izokyanátu, z ktorých najrozšírenejším je trifenylmetantriizokyanát, tri (izokyanofenyléter) fosfát, alebo polyfenylen-polymetylen izokyanát, väčšinou vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách. Ako je všeobecne známe, sú to látky pomerne drahé, nakoľko sú pripravované zložitým výrobným postupom, čo sa nepriaznivo premieta do ceny používaných lepidiel i celej technológie lepenia.

Ďalšou nevýhodou väčšiny uvedených sieťovadiel je ich sfarbujući účinok na lepidlá a lepené materiály.

U sieťovadla pripraveného z polyfenylenpolymetylenpolyizokyanátu je jeho ďalšou nevýhodou nerovnomerná reaktivita prameniaca z meniaceho sa podielu di- a tri- izokyanátu, ako aj nestabilného obsahu chlorovodíka, ktorý má retardačný účinok na sieťovanie.

Vzhľadom k tomu, že použitý izokyanát musí mať najmenej tri izokyanátové funkčné skupiny, nie je možné používať ako sieťujúcich činidiel cenovo priaznivejšie diizokyanáty a to najmä z toho dôvodu, že v roztokoch organických rozpúšťadiel sú pomerne nestále (vylučuje sa z nich dimér a močoviny) a vzhľadom k vysokej tenzii pár nízkomolekulárnych diizokyanátov, dochádzalo by pri aktivovaní lepidiel k ich vysokému výronu do okolia.

Prípravou sfarbujúceho sieťujúceho činidla z polyfenylenpolymetylén polyizokyanátu sa zaoberá čl. autorské osvedčenie č. 176 432. Podľa tohto osvedčenia retardačný vplyv chlorovodíka sa doporučuje eliminovať aktivačným účinkom 0,01 až 2 hmotnostných percent vody spoločne s organickým rozpúšťadlom ketónového typu.

Acetón však spravidla obsahuje väčšie množstvo vody, čo má za následok, že vzniklé močoviny vypadávajú z roztoku a znehodnocujú sieťujúce činidlo. Samotný aktivačný účinok N-substituovaných močovín, vzniklých reakciou s vodou je

mierny, pričom iné katalyzátory nie je možné v acetónovom rozpúšťadle použiť, lebo vylučovanie močovín sa urýchľuje.

Uvedených nedostatkov je zbavené sieťujúce činidlo pre dvojzložkové polychloroprénové a polyuretánové lepidlá, obsahujúce polyfenylenpolymetylenpolyizokyanát, metylénchlorid a organokovovú soľ cínu, ktorého výroba je popísaná v čl. autor-skom osvedčení č. 182 613.

Okrem toho, že uvedené sieťujúce činidlo je sfarbujúce, má nerovnakú reaktivitu, ktorá pramení z presne nedefinovaného zloženia základnej suroviny polyfenylenpolymetylenpolyizokyanátu (druhotná surovina pri výrobe čistého 4,4' difenylmetandiizokyanátu).

Uvedených nedostatkov je zbavené nesfarbujúce sieťujúce činidlo pripravené reakciou toluendiizokyanátu a dusíkatých organických zlúčenín s aktívnymi vodíkmi v prostredí organického rozpúšťadla, pre polyuretánové a polychloroprénové lepidlá používaných najmä v obuvníctve k spájaniu zvrškových a podošvových materiálov lepením, pripraveného spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že v 40 - 90 hmotnostných dieloch organického, alebo v zmesi organických rozpúšťadiel rozpustí sa 8 - 42 hmotnostných dielov toluendiizokyanátu a za miešania sa následne pridáva 1 až 15 hmotnostných dielov organickej zlúčeniny obsahujúcej v molekule minimálne jeden atom dusíka a tri atomy aktívneho vodíka, alebo zmes týchto látok.

Technický účinok spôsobu podľa vynálezu je potrebné vidieť v tom, že vedie k príprave ekonomicky výhodného sieťujúceho činidla do polychloroprénových a polyuretánových lepidiel, ktoré najmä v porovnaní s doteraz známymi sieťovadlami na báze polyfenylenpolymetylenpolyizokyanátu a trifenylmetantriizokyanátu je nesfarbujúce. Jeho skladovateľnosť je temer neobmedzená, čo však z hľadiska praktickej použiteľnosti je nevýznamné, pretože úplne postačuje jednomesačná až šesťmesačná skladovateľnosť. Okrem toho, sieťujúce činidlo podľa vynálezu je netoxické, pri aktivácii lepidla nedochádza k jeho výronu do ovzdušia a nevyvoláva nežiadúce sfarbenie zlepovaných spojov

a materiálov.

238 454

organickými

Polyadičná reakcia toluendiizokyanátu s dusíkatými zlúčeninami s aktívnym vodíkom prebieha v prostredí organického rozpúšťadla, čo priaznivo ovplyvňuje odvod reakčného tepla. Toluendiizokyanát zreaguje s viacfunkčnými dusíkatými zlúčeninami na produkt, ktorý si zachová vysokú reaktivitu s aktívnym vodíkom práve pre prítomnosť terciálneho dusíka v molekule.

Pri výrobe nesfarbujúceho činidla spôsobom podľa vynálezu sa postupuje tak, že do nádoby, ktorá môže byť napr. sud z plechu, sa vleje odvážené množstvo organického rozpúšťadla, s výhodou ketonického typu, alebo esterového, do ktorého sa pridá receptúrou predpísané množstvo toluendiizokyanátu. Po zhomogenizovaní sa pridá zlúčenina s terciálnym dusíkom a tromi aktívnymi vodíkmi. Zmes sa intenzívne mieša 10 až 30 minút. Potom sa nechá získaný roztok v uzavretom sude 12 - 24 hodín odstáť. To sa robí predovšetkým preto, aby reakcia toluendiizokyanátu so zlúčeninami s aktívnym vodíkom prebehla kvantitatívne. Použité organické rozpúšťadlá nesmia obsahovať viac vody než 1 hmot. %.

V sieťujúcom činidle pripravenom spôsobom podľa vynálezu, je aktívnou zložkou reakčný produkt toluendiizokyanátu s nízko-molekulovými organickými zlúčeninami s tromi aktívnymi vodíkmi a terciálnym dusíkom. Reakcia jeho prípravy prebiehajúca v roztoku organického rozpúšťadla je vedená tak, aby sieťujúce činidlo obsahovalo 5 - 7 % voľných -NCO skupín. Jeho reaktivita s atómami pohyblivého vodíka v lepidle je vhodne upravená prítomnosťou terciálneho dusíka v molekule, ktorý súčasne pôsobí ako katalyzátor.

Pripojené príklady výroby nesfarbujúceho sieťujúceho činidla spôsobom podľa vynálezu podrobnejšie objasňujú podstatu vynálezu.

Príklad 1

Nesfarbujúce sieťujúce činidlo podľa vynálezu bolo pripravené tak, že v 65 hmot. dieloch metyletylketonu sa rozpustilo 22 hmot. dielov toluendiizokyanátu. Do tohto roztoku sa mieša-

nia bolo pridané 5,1 hmot. dielov dietanolamínu. Zmes sa intenzívne miešala 30 minút. Po 24 hodinách boli stanovené voľné -NCO skupiny v sieťovadle. Ich množstvo bolo 5,96 hmot. %.

Tento sieťujúci prostriedok bol pridaný v množstve 5 hmot. percent do polychloroprénového lepidla, ktorého obsah sušiny bol 24 hmot. percent a týmto lepidlom bola zlepená vrchová useň s gumovým vulkanizátom. Počiatočná pevnosť spoja, stanovená hneď po zalisovaní bola 32 N/cm a konečná pevnosť vyššia ako štruktúrna pevnosť zlepených materiálov.

Príklad 2

Popisuje sa príprava sieťujúceho činidla za použitia zmesi organických rozpúšťadiel.

Sieťujúce činidlo s obsahom 22 hmotnostných dielov toluendiizokyanátu, 9,5 hmot. dielov difenylguanidínu a 70 dielov zmesi metylénchloridu a metyletylketonu sa zmiešalo postupom uvedeným v príklade 1. Získalo sa sieťovadlo s obsahom 6,13 % voľných -NCO skupín.

Po jeho pridaní v množstve 8 hmotnostných percent do lineárneho polyesteruretánového lepidla, s obsahom sušiny 18 hmot. percent, bolo toto lepidlo použité pre zlepenie vrchovej usne s integrovanou polyuretánovou penou. Počiatočná pevnosť spoja stanovená 15 minút po zalisovaní skúšobných teliesok, bola 65 N/cm a konečná pevnosť vyššia ako štruktúrna pevnosť zlepených materiálov.

Príklad 3

Popisuje sa príprava nesfarbujúceho sieťujúceho činidla za použitia zmesi organických rozpúšťadiel a zmesi organických zlúčenín s jedným dusíkom a tromi aktívnymi vodíkmi v molekule.

Nesfarbujúce sieťujúce činidlo podľa vynálezu bolo pripravené tak, že v 65 hmotnostných dieloch zmesi metyletylketon-toluen-butylacetát v pomere 1:1:1 sa rozpustilo 27 hmot. dielov toluendiizokyanátu. Do tohto roztoku sa za miešania

pridalo 9 hmot. dielov difenylguanidínu a dietanolamínu v pomere 2:1. Zmes sa intenzívne miešala 30 minút. Po 24 hodinách boli stanovené voľné -NCO skupiny. Ich množstvo bolo 6,38 hmot. percent.

8 hmotnostných percent tohto sieťovadla bolo pridané do polyuretánového lepidla s obsahom sušiny 18 hmot. percent. Lepidlo sa používalo na spojovanie termoelastoplastu so syntetickým vrchovým materiálom na báze PVC. Počiatočná pevnosť spoja bola 58 N/cm a konečná pevnosť spoja prevyšovala pevnosť materiálu.

Rovnako dobrých výsledkov sa dosiahne ak sa ako organická zlúčenina s aspoň jedným atomom dusíka a tromi atomami vodíka použije kyselina kyanúrová, alebo zmes týchto látok v stechiometrii odpovedajúcich pomeroch, napr. dietanolamín - trietanolamín v pomere 3:1, alebo dietanolamín - kyselina izokyanúrová v pomere 1:1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

238 454

Spôsob výroby nesfarbujúceho sietujúceho činidla reakciou toluendiizokyanátu a dusíkatých organických zlúčenín s aktívnym vodíkom v prostredí organického rozpúšťadla, pre polyuretánové a polychloroprénové lepidlá používané najmä v obuvníctve k spájaniu zvrškových a podošvových materiálov lepením, vyznačujúci sa tým, že v 40 - 90 hmotnostných dieloch organického rozpúšťadla, alebo v zmesi organických rozpúšťadiel rozpustí sa 8 - 42 hmotnostných dielov toluendiizokyanátu a za miešania sa následne pridáva 1 až 15 hmotnostných dielov organickej zlúčeniny, obsahujúcej v molekule minimálne jeden atom dusíka a 3 atomy aktívneho vodíka zo súboru zahrňujúceho dietanolamín, trietanolamín, difenylguanidín, kyselinu izokyanúrovú alebo zmes týchto látok.