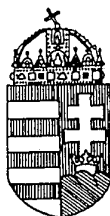


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

205 960 B

(21) A bejelentés száma: 3356/85
(22) A bejelentés napja: 1985. 09. 05.

(51) Int. Cl.⁵

C 08 G 18/72

C 08 G 18/83

(40) A közzététel napja: 1987. 06. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 07. 28. SZKV 92/07

(72) Feltalálók:

dr. Grögler, Gerhard, Leverkusen (NSZK)
dr. Hess, Heinrich, Leverkusen (NSZK)
dr. Kopp, Richard, Köln (NSZK)

(73) Szabadalmaz:

Bayer Ag., Leverkusen (NSZK)

(54) Eljárás finomszemcsés, polimerrel burkolt poliizocianátok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás finomszemcsés, polimerrel burkolt, késleltetett reaktivitású poliizocianátok előállítására.

A találmány szerint úgy járnak el, hogy

- A) szilárd, 0,5–200 µm szemcseméretű, 38 °C és 180 °C közötti olvadáspontú poliizocianátot,
B) A)-tól eltérő összetételű, 2-nél több NCO-csoportot tartalmazó, előnyösen folyékony, olaj- vagy gyantaszzerű poliizocianáttal
– A) összetevő 100 tömegrészére számítva 0,05–50 tömegrész B) összetevővel –
[amikor is
C) adott esetben B)-t közömbös, 4-nél kisebb dielektromos állandójú szerves oldószerben, amelyben A) oldhatatlan, előnyösen alifás szénhidrogénben, dialkiléterben, lágyszóban, nagyobb móltömegű aromás poliaminban vagy nagyobb móltömegű poliolban vagy a felsoroltak elegyeiben oldanak vagy diszpergálnak]

70 °C alatti hőmérsékleten, de legalább az A) olvadás-

pontja alatti hőmérsékleten összekevernek és – miután az A) összetevő a B) összetevőt ad- vagy abszorbeálta – a felületükön B)-vel módosított szilárd poliizocianát-részecskéket

- D) izocianátokkal szemben reaktív, 32–6000 móltömegű,
– alifás (vagy cikloalifás) di- vagy poliamin,
– hidrazin- vagy hidrazin-származék,
– –CONHNH₂ végcsoportot tartalmazó egy- vagy többfunkciós vegyület,
– nyílt láncú, mono- vagy biciklusos amin vagy guanidin,
– 62–399 móltömegű di- és/vagy triol,
– egyéb, NCO-val szemben reaktív vegyület vagy
– a felsoroltak elegyének

0,5–1,0 ekvivalensével (1 ekvivalens NCO-csoportra vonatkoztatva), előnyösen ekvivalens mennyiségével a szilárd A) poliizocianát-mag körül B)-ből és M)-ből álló polimerburkot képezve reagáltatják.

A találmány finomszemcsés, polimerrel burkolt poliizocianátok előállítására vonatkozik. A találmány tárgyát képező eljárás szerint.

A) szilárd, 0,5–200 µm szemcseméretű, 38 °C és 180 °C közötti olvadáspontú poliizocianátot,

B) A)-tól eltérő összetételű, 2-nél több NCO-csoportot tartalmazó, előnyösen folyékony, olaj- vagy gyan-taszerű poliizocianáttal

– A) összetevő 100 tömegrészére számítva 0,05–50 tömegrész B) összetevővel –

[amikor is

C) adott esetben B)-t közömbös, 4-nél kisebb dielektromos állandójú szerves oldószerben, amelyben A) oldhatatlan, előnyösen alifás szénhidrogénben, dialkiléterben, lágyítóban, nagyobb móltömegű aromás poliaminban vagy nagyobb móltömegű polioldban vagy a felsoroltak elegeiben oldunk vagy diszpergálunk]

70 °C alatti hőmérsékleten, de legalább az A) olvadáspontja alatti hőmérsékleten összekeverünk és – miután az A) összetevő a B) összetevőt ad – vagy abszorbeálta – a felületükön B)-vel módosított szilárd poliizocianát-részecskéket

D) izocianátokkal szemben reaktív, 32–6000 móltömegű,

- alifás (vagy cikloalifás) di- vagy poliamin,
- hidrazin- vagy hidrazin-származék,
- CO_2NH_2 végcsoportot tartalmazó egy- vagy többfunkciós vegyület,
- nyílt láncú, mono- vagy biciklusos amin vagy guanidin,
- 62–399 móltömegű di- és/vagy triol,
- egyéb, NCO-val szemben reaktív vegyület vagy
- a felsoroltak elegeinek

0,5–1,0 ekvivalensével (1 ekvivalens NCO-csoportra vonatkoztatva), előnyösen ekvivalens mennyiségével a szilárd A) poliizocianát-mag körül B)-ből és D)-ből álló polimerburkot képezve reagáltatjuk.

Mind ez idáig csupán kevés közlés ismeretes a szobahőmérsékleten szilárd poliizocianátok felszínének módosítására vonatkozóan.

A 2 557 407 sz. NSZK-beli közzétételi iratban eljárást ismertetnek, amely szerint poliizocianát alacsony forrpon-tú oldószerben készített oldatát gáz alakú di- és/vagy poliamint tartalmazó reakcióterbe porlasztanak, miközben a poliizocianát és az amin reagál az oldószer elpárologatása révén poliuretán-polikarbamid-(üreges)polimer keletkezik, amelyet előnyösen töltőanyagként alkalmaznak. A reakciót úgy irányítják, hogy az NCO-csoportok az aminnal és adott esetben a további NCO-reaktív komponensekkel (például diolokkal) lehetőleg teljes egészében reakcióba lépjenek.

A 3 409 461 sz. USA-beli szabadalmi leírásban poliizocianátok védőanyaggal, előnyösen egy polimerrel történő bevonását ismertetik, mely folyamat során a felületen lévő poliizocianát-részecskék inaktívvá válnak. A leírás szerint az izocianátot a polimer alacsony forrpon-tú, az izocianátot gyakorlatilag nem oldó oldószerben készült oldatában diszpergálják, és a diszperziót porlasztva szárítják. Előnyösen finoman őrölt (1–

10 µm részecske nagyságú) naftilén-1,5-diizocianátot polistirol, polivinilbutiléter, klórozott kaucsuk, vagy hasonló más anyag 1–2,5%-os tetraklórmetános oldatában porlasztva szárítják. Ömleszthető 1–50 µm szemcse-nagyságú port nyernek. A terméket előnyösen poliészter termékek (szövet, szál, fólia) kaucsukelasztomekhez való kötődésének javítására alkalmazzák.

Ennél az eljárásnál, amely az izocianátok bevonására polimeroldatokat alkalmaz jelentékeny mennyiségű, részben mérgező oldószerek kerülnek felhasználásra, például 4 kg tetraklórmetán 50 g naftilén-1,5-diizocianáthoz, amelyet azután energiát igénylő eljárással kell ismét eltávolítani. Az eljárás különös hátrányának tekinthető, hogy a burkolóanyag a burkolt izocianát össz-súlyához viszonyítva jelentékeny mennyiséget képvisel. Ez a mennyiség 9–91 tömeg%, a példákban általában 50 tömeg% nagyságrendben van. Ezáltal a minőségileg magas értékű poliuretánok előállításánál túl nagy mennyiségű zavaró idegen anyag bekerülésével kellene számolni.

A 3 551 364 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban filmképződés mellett folyékony diizocianátok kapszulázását írják le határfelület reakcióval diizocianátban oldott $\text{CH}_3\text{--Si--(OCH}_3)_3$ és a vizes fázisban oldott $(\text{CH}_3)_3\text{--Si--O--Na}$ segítségével. Ezek a szilikonpolimerképződés segítségével előkap-szulázott szemcsék coacerváció útján (például a 2 800 457 számú amerikai egyesült államokbeli szabadal-mi leírás szerint ellentétes töltésű polimerekkel) véglegesen kapszulázhatók.

A 2 311 712 számú NSZK-beli közzétételi leírásban eljárást ismertetnek NCO-előpolimerből és lánchosz-szabító anyagokból álló polimerburokkal ellátott szilárd anyagok kapszulázására oly módon, hogy a reaktív keveréket és a vizes fázist olyan hőmérsékleten, amely-nél a reagáló anyagok mindegyike folyékony, erőtelje-sen keverik, miközben nagy molekulájú polimerekkel burkolt (például NCO-előpolimerből és poliaminokból polikarbamid) mikrokapszulák keletkeznek. Az eljárás segítségével tetszőlegesen választott olyan szilárd vagy folyékony anyagok kapszulázhatók, amelyek NCO-el-őpolimerekkel és láncmeghosszabbító anyagokkal (vízzel) szemben inerteek és vízben oldhatatlanok, pél-dául trisz-klóretilfoszfát típusú lángálló anyagok, lá-gyítók, illatanyagok stb. Hasonló eljárásokat ismertet-nek például a 4 120 518 számú amerikai egyesült álla-mokbeli szabadalmi leírásban karbodiimid tartalmú poliizocianátokkal történő kapszulázási reakcióra, töltőanyag előállítása céljából. Az 1 570 548 számú NSZK-beli közrebocsátási iratban hosszabb ideig tá-rolható egykomponensű rendszert ismertetnek, mely 1 mól poliészter, poliéter vagy polithioészter, legalább 1,5 mól uretdion-csoportot tartalmazó 100 °C olvadáspontú szilárd izocianát és legkevesebb 0,3 mól hidr-oxil- és/vagy amino-csoportot tartalmazó, 80 °C olva-dáspontú szilárd lánchosszabbító anyag keverékéből áll. Emellett a szilárd alkotórészek legalább 80%-ának a részecsenagysága 38 µm kell legyen. A tárolhatóság szobahőmérsékleten néhány naptól néhány hétig terjed, 50 °C-nál azonban csak néhány óra. Az eljárás egyik

hátránya abban van, hogy a három reakciópartnerből legalább kettőnek szilárd alakban kell lennie ahhoz, hogy a kívánt tárolhatóság biztosítva legyen. Ez ahhoz vezet, hogy általában nagyon magas viszkozitású keverékeket nyernek, melyek viszkozitása lassan tovább emelkedik, mivel egyik vegyület reaktivitása sem módosított.

A szilárd részecskék felületén az állandó viszkozitásnövekedés folytán végbemenő reakció ellenőrizhetetlenül folyik, és gyakorlatilag túl lassú és a rendszer önstabilizálása következtében nem eredményezi a poliizocianát reaktivitásának megfelelő gátlását. Továbbá a keverék megszilárdulásakor a szilárd alkotórészek magas aránya miatt a kikeményített termékben inhomogenitások várhatók. Nehézkés továbbá a magas viszkozitású, illetve szilárd keverékek feldolgozása is, mivel ezeket a folyékony keverékekkel szemben először hőmérsékletemeléssel vagy nyomás alkalmazásával kell formázható állapotba hozni.

Az összehasonlító kísérletek azt mutatták, hogy egyrészt magasabb, másrészt alacsony móltömegű poliolk keverékében a magas olvadáspontú poliizocianátok állandó és viszonylag gyors további reakciót mutattak, amely erős viszkozitásnövekedésben nyilvánult meg, azaz a szilárd poliizocianát-részecskék felületi reakciója többnyire nem eredményezett megfelelő retard hatást, azaz megfelelően stabilizáló burkot a poliizocianát-részecskék felületén.

Az 1 134 285 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban eljárást ismertetnek dimer izocianátok előállítására vizes reakcióközegben. Az így előállított dimek vizes szuszpenzióban a szabadalmi leírás adatai szerint aktív hidrogénatomokat tartalmazó polifunkcionális vegyületekkel szobahőmérsékleten nem reagálnak, termikusan azonban poliuretánokká térhálósíthatók. A stabilitás valószínűen az izocianát-csoportoknak a vízzel történő lassú felületi reakciójának tudható be. Ezután magas hőmérsékleten, például 150–200 °C-on az uretándiongyűrűk felhasadása révén hálószerkezet alakítható ki.

Hosszú ideig tárolható reakciórendszereket ismertetnek a 2 842 805 és 2 941 051 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratokban is, az eljárás szerint magas olvadáspontú (például dimer TDI) és folyékony poliizocianátok keverékét magasabb és alacsonyabb molekulásúlyú polioloiban, adott esetben kis mennyiségű két- négy aminocsoportot tartalmazó vegyületet, például cikloalifás di- vagy triaminok, hidrazin és szubsztituált hidrazinok vagy savhidrazidok jelenlétében elkeverve reagáltatnak, miközben diszperzió-stabil rendszer jön létre, és adott esetben üvegszálak hozzáadásával egy második lépcsőben 90 °C fölötti hőmérsékleten formatartással kikeményítenek.

Alacsonyabb mennyiségű diaminnal (NCO-csoportra számítottan 0,01-től 20–25%-ig) és más NH-funkciós vegyülettel stabilizált poliizocianátok és poliolk, poliaminok vagy polihidrazidok keverékét írják le a 3 112 054, 3 228 723, 3 228 724 számú NSZK-beli közrebocsátási iratokban. A poliizocianát-részecskék az összesen előforduló NCO-csoportok 25%-áig felületi-

kön egy polimer (például polikarbamid)-burok keletkezése következtében dezaktiválódnak. Az ilyen dezaktivált poliizocianát-részecskék polioloiban és/vagy poliaminokban készített szuszpenziója (szobahőmérsékleten legalább) nagyon jó tárolási stabilitást mutat. Csak a kikeményedési vagy duzzadási hőmérséklet fölött zajlanak le a poliuretán(karbamid)képző reakciók és képződnek elasztomerek vagy hasonló végtermékek.

Mint ahogy már a 3 230 757 számú NSZK-beli közrebocsátási iratban is megállapítást nyert, a felületi burokreakció céljára alkalmazott vegyületek, például az alifás poliaminok általában – sőt messzemenően függetlenül az amin-mennyiségtől – nem reagálnak el teljesen, ha polioloikkal vagy poliaminokkal készített diszperzióban történik az átalakítás. Így ezeknek a poliaminoknak egy része a PU-reaktív-diszperzióban nem lép reakcióba. Ez egyébként egy kívánt hatást is eredményez, ugyanis a tárolás vagy a reakciókeverék kezelése során a polikarbamid burokokban esetleg bekövetkező felületi károsodást a poliaminok behatolásával meg lehet gyógyítani („Öngyógyító hatás”) és ezáltal a tárolási stabilitás továbbra is adott.

Másrészt azonban ez a hatás nagy eljárási hátrányt is jelent, ha ilyen in situ dezaktivált poliizocianát-poliol- vagy -poliamin keverékekből mint egykomponensű reaktív-rendszerből nagyobb alakú (nagy térfogatú) testeket kell előállítani. Ugyanis a kísérletek azt mutatták, hogy ilyen reaktív-rendszerek lassú felmelegítése során a formarészben mutatkozó rossz hőátvitel következtében (vagy éppen a rendszer duzzadási pontja alatti hőmérsékleten történő hosszabb melegítés miatt, ahogy ez az ilyen rendszerek jobb önthetőképessége érdekében gyakran szükséges), vagy a forró külső formaidomhoz történő rákeményedés révén a még folyékony reaktív diszperziós mag át nem alakult aminstabilizátorral tovább dezaktiválódik, így a duzzadási hőmérséklet a magban állandóan tovább emelkedik. Ezáltal inhomogén zsugorodási üregek keletkeznek, illetőleg a folyékony mag feltörheti a felületi bőrt, és ott kifolyhat vagy a felületet zavarhatja. Az ilyen inhomogén felépített formatest nem kielégítő (lásd a kísérleti részt és az összehasonlító kísérleteket).

A stabilizálási eljárásnak további hátránya a technika jelenlegi állása szerint abban van, hogy a diszperzióban maradt, ám net alakult stabilizáló komponensek eltávolításánál a diszperzió eltarthatósági stabilitása gyakran jelentősen csökken, vagy akár teljesen elvész (lásd összehasonlító példák).

Ebből az okból kifolyólag nem lehetséges például, a technika jelenlegi állása mellett, egy poliizocianátot izocianátcsoportokkal szemben reakcióképes vegyületekben (például polioloiban) poliizocianát-részecskék felületi átalakítása révén stabilizáló komponensekkel, például egy alifás aminnal stabilizálni, és ezt követően izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes vegyületekkel a használatos folyékony poliizocianátokkal reakciókat létrehozni, például egy hosszú láncú poliolláncmeghosszabbítását kivitelezni, amelyre például a viszkozitási problémák megkerülése vagy a tixotropia elérése céljából szükség lehet. Emellett az adagolt fo-

lyékony poliizocianát rendszerint destabilizálja a diszperziót (lásd példákat és összehasonlító példákat).

Nem ajánlatos, illetőleg nagyon kritikus vagy teljességgel lehetetlen stabilizáló komponensként például diaminokat („Aminstabilizátor”) alkalmazva az alifás diaminokkal szemben reakcióképes vagy ezeket abszorbeáló vegyületeket adagolni, mint például halogéntartalmú lánggátló anyagokat vagy habosítóanyagot, zeolitokat, zsírsavakat, foszforésztereket, bizonyos oldószereket. A fentiek értelemszerűen más kémiai típusú dezaktiválószerekre is vonatkoznak.

A fentebb idézett német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok szerint a poliizocianát stabilizálása bekövetkezhet izocianát-részecskéknek stabilizáló komponensekkel történő reakciója révén, még az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes vegyületekkel történő összekeverés előtt is, azaz a poliizocianátot iners, a poliizocianátot nem oldó oldószerekben stabilizáló komponensekkel reagáltatják, majd izolálják oly módon, hogy a poliizocianát el nem reagált „amin-stabilizátor”-t ne tartalmazzon. A technika jelenlegi állása szerint itt lép fel az eljárás egy további hátránya. A térben és időben elkülönített előreakció során dezaktivált, szilárd poliizocianátok ugyanis nem tartalmaznak főlegesen dezaktiváló komponenseket, ezáltal az így előállított diszperziók izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes vegyületekkel reagáltatva nem mutatnak öngyógyító hatást, és így mechanikus és/vagy hőhatásokkal szemben nagyon érzékennyé válnak.

A technika állása szerint a stabilizálás további hátránya abban is megmutatkozik, hogy a stabilizálás során az általában nagyon drága szilárd poliizocianátok 25 egyenérték%-ig felhasználódnak, és a további mátrixfelépítő poliuretán-reakciókban nem állnak rendelkezésre.

A cél olyan késleltetett reaktivitású poliizocianát-részecskék előállítása volt, amelyek a szilárd poliizocianátban reaktív NCO-csoporttal rendelkeznek, de ennek ellenére más, előnyösen folyékony vagy olajos, illetve gyantaszerű poliizocianátokkal könnyen és biztosan ki képezett fedőréteggel rendelkeznek, a befedett izocianát-részecskéknek polimerképző anyagokkal történő reakciójához egy „fedőpoliizocianát”-ból és „amin-stabilizátor”-ból álló burok jön létre, amely a késleltetett reaktivitást biztosítja. Ezzel az eljárással hosszan tárolható és ennek ellenére reaktív, például termikusan kiváltott poliuretán-képzésre alkalmas PU-keverékek állíthatók elő. Az eljárás alkalmazása révén olyan reakciórendszerek nyerhetők nagy térfogatú formatesetek előállítására, amelyeknél a duzzadáspont állandó emelkedésével nem kell számolni. A találmány további példái a leírásban és a példákban kerülnek bemutatásra, illetve kinyilvánításra.

A találmány tárgya tehát eljárás szilárd, finom részecskékből álló, polimerrel burkolt, késleltetett reaktivitású poliizocianátok előállítására, azzal jellemezve, hogy

A) szilárd finomszemcsés poliizocianátokat, előnyösen dimer vagy trimer izocianátokat, vagy (előnyösen aromás szerkezetű) karbamid-diizocianátokat

B) adott esetben C)-ben oldott vagy emulgeált A)-tól eltérő összetételű poliizocianátokkal, előnyösen folyékony, olajos, gyantaszerű poliizocianátokkal, különösen (ciklo)alifás di- és/vagy többfunkciós poliizocianátokkal, előnyösen biuretizált, dimerizált vagy trimerizált diizocianátokkal vagy ezek NCO-előpolimerjeivel, különösen (ciklo)alifás poliizocianát alapú származékaival 100 rész A)-ra 0,05–50 tömegrésznyi, előnyösen 0,2–25, különösen előnyösen 1–12 tömegrésznyi B)-t számítva, A) olvadáspontja alatti hőmérsékleten összekeverünk és az átalakított, a felületen B) izocianátokkal burkolt szilárd poliizocianát-részecskéket előnyösen C)-ben szuszpendáljuk, azaz

C) iners, kevésbé poláros, szerves oldószerekben, különösen alifás szénhidrogénekben és/vagy hosszabb láncú dialkiléterekben és/vagy lágyítóokban és/vagy nagyobb molekulájú polioloiban és/vagy nagyobb molekulájú aromás poliaminokban, vagy ezek keverékében átalakítjuk körülbelül ekvivalens mennyiségű, előnyösen NCO-ekvivalensre számítva 0,5–1,0 ekvivalens mennyiségű

D) adott esetben C)-ben oldott izocianátokkal szemben reaktív vegyületekkel, előnyösen két- vagy többértékű izocianátokkal szemben reaktív, aktív hidrogénatomot tartalmazó „amin-stabilizátorokkal”, vagy aktív hidrogénatomot nem tartalmazó izocianátokkal polimereket képző vegyületekkel, előnyösen amidinekkel, vagy guanidinekkel reagáltatva

a szilárd A) poliizocianát-magok körül B)-ből és D)-ből képzett polimerbevonatot tartalmazó bevont retard aktivitású E) poliizocianátokká, és adott esetben a kevéssé poláros szerves oldószert eltávolítjuk.

A találmány tárgyát képezik továbbá a finomszemcsés A) poliizocianátok felszínén 0,05–50 tömegrész más jellegű poliizocianátokkal bevont poliizocianát részecskék is, valamint ezek felhasználása poliuretánok előállításához.

A találmány szerinti poliizocianátok, illetve reakciókeverékek nem mutatják a technika jelenlegi állása szerint már ismertett hátrányokat. A találmány a technika állása szerint már ismertett hátrányokat azáltal kerüli el, hogy a szilárd poliizocianátok dezaktiválása nem a szemcsék felületén megy végbe a dezaktiváló komponensekkel („amin-stabilizátorok”), amely folyamatban a szilárd poliizocianátok NCO-csoportjainak 25 egyenértékszázalékig felhasználódnak, hanem a szilárd A) poliizocianát-részecskéket D) poliaminból és A)-tól eltérő poliizocianátból álló polikarbamid-burok veszi körül. Ezt a B) poliizocianátot mintegy „takaró”-ként visszük fel a szilárd A) poliizocianáttra vagy ott abszorbeáltatjuk, a burkoló polimer így B/D-ből álló „Idegen-polimer” lesz az ismert A/D-ből álló polikarbamid polimerburkolattal ellentétben.

Mivel a két B/D komponens a nem szilárd halmazállapotuk miatt a polikarbamid- vagy polimerburok képzése közben teljes egészében elreagál, nem lép fel a szilárd poliizocianát-burok utólagos megváltozásának problémája. Ez azt jelenti közelebről, hogy megemelt

hőmérsékleten, lassú felmelegedés és nagy térfogatú formatestek képzése esetén is a duzzadási pont állandó értéken marad (lásd példákat).

Mint az eddigi vizsgálatok mutatják, a duzzadási pont a képződő polikarbamid burok tömegétől általában nem olyan erős mértékben függ, mint ahogy ez fennáll a technika jelenlegi állása szerint alifás aminnal felületi reakcióval történő stabilizálás esetén.

Mivelhogy a polikarbamid-burok keletkezése után nincs több olyan komponens, amely ebbe a reakcióba beleavatkozhatna, a stabilizáló- illetve deaktiváló reakció után a poliuretán-kémiában használt komponensek bármelyikével lehetségesek további reakciók. Például a polimerburkolással történő stabilizáló reakció után folyékony diizocianátok és katalizátorok hozzáadásával adott esetben poliolként alkalmazott poliéterpoliol láncmeghosszabbítása végezhető el (lásd példák).

Olyan segéd- és adalékanyagokat is adagolhatunk, amelyek a technika jelenlegi állása szerint tárolható rendszerek esetében nem alkalmazhatók, ilyen anyagok például a halogéntartalmú lánggátló szerek, savanhidridek, zsírsavak, karbodiimidek, foszfátok és foszfitek vagy zeolit.

A szilárd poliizocianátok találmány szerinti stabilizálása elvégezhető iners, a szilárd poliizocianátot nem oldó oldószerben is, amikor is stabilizált poliizocianátokat kapunk, amelyek nemcsak a találmány szerinti diszperziók előállításához szolgálnak érdekes kiinduló anyagként. Ezek a szilárd, burkolt polimerek a technika jelenlegi állásával ellentétben hosszabb tárolási stabilitást mutatnak a tárolható diszperziók előállításakor (lásd példát).

A polimerburok a technika jelenlegi állásához képest abban is különbözik, hogy más a burokösszetétele („Idegpolimer” burka van), mint az olyan polimernek, amely magából az A) poliizocianát magból képződik.

Meglepő módon különösen előnyösen képződik a polimerburok, ha „B) fedőpoliizocianátként” alifás poliizocianátokat alkalmazunk, annak ellenére, hogy az alifás NCO-csoportok reaktivitása köztudottan kisebb az aromás NCO-csoportokénál.

A találmány szerinti stabilizált, szilárd finomszemcsés A) poliizocianátok előállítására alkalmasak a létező di- vagy poliizocianátok, vagy azok tetszőleges keveréke, amennyiben olvadáspontjuk 38 °C felett, előnyösen 70 °C felett, különösen előnyösen 110 °C felett van.

Ezek alifás, cikloalifás, aralifás, előnyösen azonban aromás és heterociklusos poliizocianátok lehetnek, továbbá a 874 és 848 671 számú nagy-britanniai szabadalmi leírások szerint anilin-formaldehid kondenzációval és ezt követő foszfénezéssel előállított polifenil-polimetilén-poliizocianátok, továbbá perklorált arilpoliizocianátok, karbodiimid-csoportokkal rendelkező poliizocianátok, alfofánát-, izocianurat-, uretán- vagy karbamidcsoportokat, acilezett karbamidcsoportokat, biuretcsoporthoz tartozó poliizocianátok, telomerizációval előállított poliizocianátok, észtercsoporthoz

tartalmazó poliizocianátok, továbbá előnyösen uretidcsoportokat és karbamidcsoportokat tartalmazó diizocianátok. Példaként az alkalmazható poliizocianátokra megemlíjük a következőket:

	Olvadáspont °C
1,5-diizocianato-metil-naftalin	88–89
1,4-fenilén-diizocianát	94–96
1,3-dimetil-benzol-4,6-diizocianát	70–71
1,4-dimetil-benzol-2,5-diizocianát	76
1,4-diklór-benzol-2,5-diizocianát	134–137
1-metoxi-benzol-2,4-diizocianát	75
1-metoxi-benzol-2,5-diizocianát	89
1,3-dimetoxi-benzol-4,6-diizocianát	125
azobenzol-4,4'-diizocianát	158–161
difenil-éter-4,4'-diizocianát	66–68
difenil-dimetil-metán-4,4'-diizocianát	92
naftalin-1,5-diizocianát	127–130
1,4-bisz-(1'-metil-1'-izocianato)-etil-benzol-(tetrametil-p-xililén-diizocianát)	72
3,3'-dimetil-bifenil-4,4'-diizocianát	68–69
difenil-szulfon-4,4'-diizocianát	154
4,4'-diizocianato-(1,2)-difenil-etán	88–90
dimer-1-metil-2,4-fenilén-diizocianát	156
dimer-1-izopropil-2,4-fenil-diizocianát	125
dimer-1-klór-2,4-fenilén-diizocianát	177
dimer-2,4'-diizocianato-difenil-szulfid	178–180
dimer-difenil-metán-4,4'-diizocianát 3,3'-diizocianato-4,4'-(vagy -2,2')-dimetil-N,N'-difenil-karbamid N,N'-bisz-[4-(4-izocianato-fenil-metil)-fenil]-karbamid	
N,N'-bisz-[4-(2-izocianato-fenil-metil)-fenil]-karbamid	
trimer 2,4-diizocianato-toluol-(izocianurat-izocianát)	
trimer 4,4'-diizocianato-difenil-metán (izocianurat-izocianát)	
trimer izoforon-diizocianát-(izocianurat-izocianát)	
(mint a 2 806 731 sz. NSZK-beli szabadalmi leírásban)	
vagy 3 mól 2,4-diizocianato-toluol adduktja 1 ml trimetilol-propánnal.	

Alkalmazhatók továbbá a P 3 232 736 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés szerinti dimer-karbamid-diizocianátok. Alkalmazhatók továbbá például TDI/MDI, TDI/HDI alapú keverék trimerezátumok 3 033 860 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerinti) vagy a 3 041 732 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban szereplő termékek, amennyiben szilárd halmazállapotúak, és megfelelő olvadásponttal rendelkeznek.

A találmány szerint előnyösen alkalmazhatók dimer és trimer diizocianátok, valamint karbamid-diizocianátok, például 3,3'-diizocianátok-4,4'-dimetil-N,N'-difenil-karbamid, dimer 2,4-diizocianato-toluol, dimer 4,4'-diizocianato-difenil-metán és 3,3'-dimetil-4,4'-diizocianato-difenil-metán, valamint a 2,4-diizocianato-toluol bázisú izocianurátok (trimerek). A dimer és trimer izocianátok előállíthatók in situ dimerizálással vagy trimerizálással, illetve a karbamid-diizocianá-

tok vízreakcióval például lágyítókban, oldószerekben, vagy poliolkban finomeloszlással; alkalmazásuk adott esetben különösen előnyös (mivel nincs előzetes izolálás; és mechanikai aprítás nélkül is különösen finomrézecskek) a stabilizációs reakciók kivitelezésére. Az A komponens részecskemérete általában 0,5–200 µm, előnyösen 1–50 µm értékek között van.

A szilárd, finomszemcsés A) poliizocianátok felszínének „befedésére” A)-tól eltérő összetételű poliizocianidok kerülnek felhasználásra. Ezek előnyösen folyékony, olajos vagy adott esetben megszilárdult gyantászerű diizocianátok és különösen több funkciós csoporttal rendelkező poliizocianátok, amelyek több, mint 2 NCO-csoportot tartalmaznak.

Előnyösen alkalmazhatók a (ciklo)alifás di- és különösen a többfunkciós csoporttal rendelkező poliizocianátok, különösen előnyösen biuretizált, dimerizált vagy trimerizált, vagy poliolkokkal modifikált poliizocianátok, vagy magasabb molekulatömegű poliolkokkal előállított NCO-előpolimerek. A felsorolt B) poliizocianátok keverékei is alkalmazhatók.

Példaként alkalmazhatók a hexametilén-diizocianát, undekametilén-diizocianát, dodekametilén-diizocianát, dimersav-di- és -poliizocianátok, izoforondiizocianát, ciklohexán-diizocianát, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tetrametil-m/p-hexahidro-xililén-diizocianát, 4-izocianatometil-oktán-1,8-diizocianát, hexahidrotoluilén-diizocianát, diciklohexil-metán-diizocianát, 1,6,11-triizocianato-undekán, szubsztituált 1,5-diizocianato-pentán-származékok a 77 105 számú európai szabadalmi közzétételi iratnak megfelelően, vagy oligomer származékaik a 77 104 számú publikált európai szabadalmi bejelentés szerint.

Különösen előnyösek a kettőnél több NCO-csoportot tartalmazó folyékony vagy olajos, például biuretizált, karbodiimidizált, trimerizált vagy poliollal módosított, például hexametilén-diizocianát, izoforondiizocianát vagy diciklohexilmetán-diizocianát alapú poliizocianátok. Különösen előnyösnek bizonyult a biuretizált hexametilén-diizocianát (például Desmodur[®]N, - Bayer AG, Leverkusen).

Aromás diizocianátok, például TDI vagy MDI kevésbé előnyösen alkalmazhatók, habár a TDI vagy különösen az NCO-előpolimerek trimerizátumai, például a trimetil-propán és TDI-é koncentrált toluolos oldatban, vagy toluol/petroléteres emulzió formájában jól beválnak, mivel abszorpció folytán jól leválnak a (másféle) szilárd finomeloszlású poliizocianátokra, például dimer toluilén-diizocianatra.

C) *oldószerként* előnyösen kevésbé poláros oldószerek, különösen (ciklo)alifás szénhidrogének (például petroléter-frakciók, benzin vagy ciklohexán), továbbá hosszú láncú dialkiléter (előnyösen 3–8 szénatomos alkilmaradékkal), például diizopropil-éter vagy diizoktil-éter kerülnek alkalmazásra.

Erősen poláros oldószerek, mint például aromás szénhidrogének vagy toluol a legtöbb esetben (egyedüli) oldószerként nem megfelelőek, azonban mégis alkalmazhatók B) emulziók előállítására, például úgy, hogy B) toluolos oldatait petroléterrel, vagy más ha-

sonló oldószerrel elkeverjük. Különösen jó oldószemek bizonyulnak a hosszú láncú dialkiléterek, különösen a diizopropil-éter vagy diizobutil-éter.

Az is megmutatkozott, hogy a B) poliizocianátok petroléteres vagy hexánnal készített oldatokból adszorpciósan vagy (részleges) bepárlás után is könnyen leválnak A)-ra. E célból a szilárd A) poliizocianátokat alifás szénhidrogénekben vagy a fentebb említett éterekben diszpergáljuk, és hozzáadjuk B) poliizocianátok kis mennyiségű poláros oldószerrel, például toluollal készített oldatát, miközben B) általában olajosan leválik a diszpergens alifás szénhidrogénekben és adszorbeálódik A) felületén, mintegy fedőréteget alkotva. A B) oldékonyságától függően egyszerű előkísérlettel kiválaszthatók olyan oldószerek, illetve oldószerkeverékek, amelyek lehetőséget adnak arra, hogy A)-t B) mintegy befedje. Eszerint az oldószert úgy kell megválasztani, hogy míg a B) komponens oldott vagy emulgeált állapotba kerül, addig A) (lényegében) ne oldódjék fel és finoman diszpergált állapotban maradjon. A C) oldószer mennyiségét előnyösen minimálisra csökkentjük, oly módon, hogy a szilárd vagy gyantászerű B) poliizocianátok éppen oldódjanak vagy olajos diszperziót képezzenek, a finomeloszlású A) poliizocianátok azonban ne oldódjanak, továbbá hogy a D)-vel történő átalakítás során A/B/C-ből keverhető szuszpenzió keletkezzék. Az oldószermennyiség (A+B+C)-re vonatkoztatva általában körülbelül 5–75 tömeg%. Előnyösen 10–50 tömeg% A)-nak B)-vel történő bevonása C) nélkül egyes esetekben lehetséges, azonban nem előnyös. A szuszpendáláshoz előnyös C)-ként (nagyobb móltömegű) poliolkokat alkalmazni, mivel ezek a következő, D)-vel történő reakcióban olyan E) szuszpenzió létrejöttét biztosítják ezekben a poliolkokban, amelyben az E) további, poliuretánokká való feldolgozása közvetlenül kivitelezhető.

Nagy móltömegű polimer felépítése céljából a maximális felhasználható poliolk mennyiség a jelenlevő poliizocianátok NCO-csoportjaival egyenértékű mennyiségre korlátozódik, ez körülbelül 1:1 arányt jelent (a gyakorlatban 0,95-től 1,10-ig) a hidrogénaktív csoportok és NCO-csoportok között (aktív hidrogént hordozó csoport/NCO).

Adott esetben a szilárd, burkolandó poliizocianát és a beburkolásra alkalmazott, a burkolandó poliizocianáttal nem azonos poliizocianát találkozása után szükségesnek mutatkozik bizonyos várakozási időt tartani, mialatt az A) szilárd poliizocianát a folyékony B) izocianátot ab- vagy adszorbeálja (lásd példák). E folyamatok során a reakcióközeg jelentős szerepet játszik. Előnyösek az apoláris reakcióközegek, mint a fentebb említett alifás szénhidrogének, vagy éterek, például diizopropil-éter, lipofil-lágyítók vagy polipropilén-glikol-poliéter, amelyekben a folyékony poliizocianát viszonylag nehezen oldódik, és így hamarabb válik le a szilárd poliizocianatra.

Általában 0,05–50 tömegrész B)-t számítunk 100 tömegrész A)-ra, előnyösen 1–12 tömegrész B)-t 100 tömegrész A)-ra.

A befedési reakciót végezhetjük közvetlenül is lá-

gyítókban, például adipinsav-dialkil-észterekben vagy trialkil-foszfátokban, előnyösen hosszú láncú trialkil-észterekben, például sztearil-észterben. Emellett könnyen illanó, kevésbé poláros oldószerek (alifás szénhidrogének) is alkalmazhatók, amelyeket a fedési vagy burkolási reakció befejeztével adott esetben ismét eltávolíthatunk.

Különbösen egykomponenses reaktív PU-rendszerek előállítására az A) poliizocianátokat közvetlenül is diszpergálhatjuk polioloiban B)-vel, adott esetben bizonyos mennyiségű iners oldószer hozzáadásával, amelyet később eltávolítottunk a felületi bevonat képződése céljából. Kevésbé előnyös, ha a fedő- és burkolóreakció folyamán reakcióképes komponenseket, például diszpergáló- vagy oldószerként poliaminokat alkalmazunk, mivel a folyékony poliizocianátok a poliaminokkal bizonyos reakciót mutathatnak.

A B)-vel fedett finomrészecskéjű poliizocianátok – az oldószer eltávolítása után – általában jól pergő, nem ragadós szilárd port adnak, amely jól kezelhető. Az egyik eljárásváltozat szerint szilárd A) poliizocianátokat folyékony, oldott vagy emulgeált B) poliizocianáttal vonunk be, a D) „amin-stabilizátorokat” poliolkeverékben feloldjuk, majd a kettőt egymással összekeverjük.

Az említett poliizocianátok stabilizálására D)-ként az alábbi vegyületosztályok alkalmazhatók: két- vagy többértékű „amin-stabilizátorok”, amelyek NCO-csoportokkal szemben aktív hidrogénatomokat tartalmazó csoportokkal rendelkeznek, például:

1. alifás (cikloalifás) di- és poliaminok,
2. hidrazin, alkil-hidrazin, N,N'-dialkil-hidrazin, illetve di- illetve polihidrazid-vegyületek,
3. nyílt láncú, mono- és biciklusos amidinek, illetve guanidinek az előbbieken ismertetett szerkezettel (nem tartalmaznak NCO-csoportokkal szemben reaktív hidrogén-atomokat), (a 3 403 500.1 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalomnak megfelelően),
4. mono- vagy bifunkcionális amidinek vagy guanidinek, amelyek NCO-csoporttal szemben egy vagy két aktív hidrogénatomot tartalmazó csoportot hordoznak,
5. 62–399 móltömegű di- és/vagy trilok (lásd 57. oldal),
6. további, NCO-val szemben reaktív vegyületek, például monoaminok, monoalkoholok, fenolok, oximok, malonészter, kaprolaktám (lásd 3 228 670, 3 112 054, 3 228 723 és 3 228 724 német szövetségi köztársaságbeli közrebecsátási irat)

vagy ezek keverékei.

Stabilizátorként alkalmazható di- és poliaminok például az etilén-diamin, 1,2- és 1,3-propán-diamin, 1,4-bután-diamin, 1,6-hexán-diamin, nepotán-diamin, 2,2,4- és 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexán, 2,5-dimetil-2,5-diamin-hexán, 1,10-dekán-diamin, 1,11-undekán-diamin, 1,12-dodekán-diamin, bisz-aminometil-hexahidro-4,7-metanoindan (TCD-diamin), 1,3-ciklohexán-diamin, 1,4-ciklohexán-diamin, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciklohexán (izoforondiamin), 2,4-

és/vagy 2,6-hexahidro-toluiléndiamin, 2,4'- és/vagy 4,4'-diamino-diciklohexil-metán, m- vagy p-xililéndiamin, bisz-(3-aminopropil)-metilamin, trisz-N,N'-(3-amino-propil)-piperazin és 1-amino-2-amino-metil-3,3,5-(3,5,5)-trimetil-ciklopentán, 2,2-dialkil-pentán-1,5-diaminok vagy -triaminok, mint az 1,5,11-triamino-undekán, 4-amino-metil-1,8-diamino-oktán, lizin-metil-észter, cikloalifás triaminok a 2614244 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerint, 4,7-dioxadekán-1,10-diamin, 2,4- és 2,6-diamino-3,5-dietil-1-metil-ciklohexán és keverékeik, alkilált diamino-diciklohexil-metán, például 3,3'-dimetil-5,5'-diamino-diciklohexil-metán vagy 3,5-diizopropil-3',5'-dietil-4,4'-diamino-diciklohexil-metán, perhidrogénezett diamino-naftalin, perhidrogénezett diamino-antracén, vagy magasabb értékű aminok, mint dietilén-triamin, trietilén-tetramin, pentaetilén-hexamín, dipropilén-triamin, tripropilén-tetramin, vagy N,N'-dimetil-etilén-diamin, 2,5-dimetil-piperazin, 2-metil-piperazin, piperazin-(hidrát), 2-hidroxietil-piperazin és $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m/p-xililén-diamin.

Ezen a kis molekulájú alifás diaminokon kívül vagy ezekkel keverve nagyobb molekulájú di- és poliaminok is alkalmazhatók; előállításukat leírja a 634 741 számú belga vagy a 3 654 370 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás polioxialkilén-glikolok ammóniával történő redukív aminálásával. További nagy molekulájú polioxialkilén-poliaminok állíthatók elő olyan módszerekkel, amelyeket a „Jeffamin, polioxipropilén aminok” című leírásában a Texaco Chemical Co., 1978. évi kiadásban felsorol, például ciánetilezett polioxipropilén-glikolok hidrogénezésével (1 193 671 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat), propilén-glikol-szulfonsavészterek aminálásával (3 236 895 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), polioxialkilén-glikolok epiklórhidrines és primér aminos kezelésével (1 466 708 számú francia szabadalmi leírás) vagy NCO-előpolimerek hidroxil-csoportokat tartalmazó enaminokkal, aldiminekkel vagy ketiminekkal történő reakciójával és ezt követő hidrolízissel a 2 546 536 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerint. Alkalmasak a nagyobb molekulájú alifás di- és poliaminok is, amelyeket a 2 948 419 és 3 039 600 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok szerint alifás diizocianátalapú NCO-előpolimerek lúgos hidrolízisével a karbamátláncok keresztül nyerhetünk. Ezen nagy molekulájú poliaminok molekulatömege mintegy 400–6000, előnyösen 400–3000 és különösen kedvezően 1000–3000. Felépítésük miatt az ilyen nagy molekulatömegű poliaminok különösen alkalmasak nem törényen, „elasztikus” polikarbamidburok képzésére. Ezért ezek (előnyösen kis molekulájú di- és poliaminvegyületekkel keverékben) a befedett poliizocianát-részecskék aminstabilizálásához alkalmazhatók. Ezen nagy molekulájú aminovegyületek alkalmazása esetén a stabilizálóreakcióban elhagyható a poliolkok (az izocianát-részecskék burokrétegének „elasztikussá tételére”) alkalmazása.

„Stabilizátorként” az említett policianátokhoz alkal-

mazhatók még hidrazin, alkilhidrazinok, például N,N'-dialkil-hidrazinok, előnyösen C₁-C₆-alkilcsoportokkal, amelyek további szubsztituensként klóratomot vagy hidroxil-csoportokat tartalmazhatnak (előnyösen 32-198 molekulatömeggel és/vagy két- vagy többfunkciós kis- vagy nagyobb molekulájú -CO-NH-NH₂-végcsoportokat tartalmazó vegyületek, 90-6000, előnyösen 90-3000 molekulatömeggel. Ezek például a hidrazin, többnyire hidrazin-hidrát, alkilszubsztituált hidrazinok, például metil-hidrazin, etil-hidrazin, hidroxietil-hidrazin vagy N,N'-dimetil-hidrazin formában kerülnek alkalmazásra. További megfelelő „stabilizátorok” a hidrazid-végcsoportokat tartalmazó vegyületek, például di- vagy polihidrazidok, mint a karbodihidrazid, hidrakriksav-hidrazid, oxalsav-dihidrazid, adipinsav-dihidrazid, tereftálsav-dihidrazid, izoftálsav-hidrazid, vagy hidrazid- és szemikarbazid-, karbazin-észter- vagy amino-csoportokat tartalmazó vegyületek, például β-szemikarbazid-propionsav-hidrazid, 2-szemikarbazid-etilénkarbazinészter, aminoecetsav-hidrazid, β-aminopropionsav-hidrazid vagy bisz(karbazinészter) vagy bisz-szemikarbazidok, mint etilén-bisz-karbazinészter, illetőleg etilén-bisz-szemikarbazid vagy izoforon-bisz-szemikarbazid. Előnyösek a hidrazin és a -CO-NH, NH₂-csoportokat tartalmazó 32-399 molekulatömegű vegyületek. Különösen előnyösek a hidrazinhidrát és a β-szemikarbazid-propionsav-hidrazid, valamint az alkilén-szemikarbazidok.

Különösen kedvezően alkalmazhatók továbbá stabilizátorként nyílt láncú, monociklusos vagy biciklusos vegyületek, amelyek az (I) képletű amidin- és/vagy a (II) képletű guanidin-csoportot egyszer vagy többször, és továbbá az izocianátokkal szemben szobahőmérsékleten aktív hidrogénatomokat tartalmazó csoportokból kettőt, egyet vagy egyetlenegy sem tartalmaznak.

A nyílt láncú mono- vagy biciklusos amidin-, illetőleg guanidin-vegyületek jelen bejelentésben röviden mint „amidin-vegyületek”, illetőleg „amidin-csoportos vegyületek” vagy egészen röviden mint „amidin” stabilizátorok vannak jelölve.

A használandó amidinek nyílt láncú vagy ciklusos amidinek, előnyösen olyanok, amelyek megfelelnek a (III)-(VII) általános képleteknek.

A (III) általános képletben

R¹ jelentése hidrogénatom, 1-18 szénatomos, előnyösen 1-4 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, 5-7 szénatomos cikloalkil-, aralkil-, vagy arilcsoport, mely csoportok adott esetben iners szubsztituenseket tartalmaznak és/vagy -O-, -S- vagy -N-alkil, illetve -N-

cikloalkil szerkezeti egységekkel megszakítottak, R² és R³ jelentése azonos vagy eltérő, és R¹ jelentésével egyezik, vagy alilén-N-(di-/ciklo-/alkil)-, előnyösen -(CH₂)_n-N(1-6 szénatomos alkil)₂-csoportok, de nem lehet hidrogénatom és

R⁴ jelentése R¹-gyel egyező, mely képletben az amidinek előnyösen mono- vagy biciklusos amidinek jelentenek, amelyekben az R¹, R², R³ és R⁴ gyökök közül kettő egymással gyűrűt

képezhet és adott esetben több amidin-csoportot többértékű csoportok kapcsolhatnak össze.

Ilyen ciklusos amidineket reprezentálnak előnyösen a (IV)-(VII) általános képletű vegyületek, a (IV) általános képletű vegyületben

R¹ és R³

jelentése együttesen

és/vagy

R² és R⁴

10 jelentése együttesen adott esetben heteroatom(ok)-ként oxigénatomot, kénatomot vagy -N

15 -alkil-csoportokat tartalmazó 2-5 szénatomos, adott esetben elágazó láncú alkilén-csoport, előnyösen -(CH₂)₂- vagy -(CH₂)₃-csoport; az (V) általános képletű vegyületekben

R¹ és R⁴ jelentése együttesen

és/vagy

20 R² és R³ jelentése együttesen adott esetben heteroatomot tartalmazó, 2-5 szénatomos, adott esetben elágazó láncú alkilén-csoport, előnyösen -(CH₂)₂- és -(CH₂)₃-csoport;

a (VI) általános képletű ciklusos amidinek az amidin-csoportokat többszörösen tartalmazzák, e képletben

25 Z jelentése adott esetben szénláncban oxigénatommal megszakított egyenes vagy alágazó szénláncú 2-14 szénatomos alkilén-csoport, -N-alkil-csoport, 5-8

30 szénatomos cikloalkil- vagy diciklohexil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport,

m és n jelentése azonos vagy eltérő egész számok 1-től 10-ig, előnyösen 2 vagy 3,

o jelentése 0 vagy 1.

35 Különösen előnyös amidinek a (VII) általános képletnek megfelelő amidin-származékok, mely képletben p jelentése 2, 3 vagy 4,

R⁴ jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 1-4 szénatomos alkilcsoport (például metil-, etil-, izopropil- vagy tercier-butyl-csoport,

40 R² jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 1-4 szénatomos alkil-, -(CH₂)_p-N-(R⁴)₂ vagy 5-7 szénatomos cikloalkilcsoport.

A (III) képletű nyílt szénláncú amidinekre az alábbi példákat adjuk:

45 N,N-dimetil-formamidin, N,N-dimetil-acetamidin, N,N-dietil-formamidin, N,N,N'-trimetil-acetamidin, N,N-dimetil-N'-benzil-acetamidin, N,N-diciklohexil-N'-metil-acetamidin, N,N-dimetil-N'-ciklohexil-formamidin, N,N-dimetil-N'-tercier-butyl-formamidin.

50 A (IV) általános képletű monociklikus amidinek különösen előnyös tulajdonságú képviselői a következő vegyületek:

1,2-dimetil-Δ²-imidazolin,
1-metil-2-fenil-Δ²-imidazolin,
55 1(N)-metil-Δ²-imidazolin,
2-benzilimino-n-metil-kaprolaktám,
2-butylimino-N-metil-butirolaktám,
1,8-diaza-biciklo(5,3,0)-dec-7-én,
1,8-diaza-biciklo(5,4,0)-undec-7-én,
60 1,7-diaza-biciklo, (4,4,0)-dec-6-én,

1,6-diaza-biciklo(3,4,0)-non-5-én,
 1,5-diaza-biciklo(4,3,0)-non-5-én,
 1,4-diaza-biciklo(11,4,0)-heptadec-13-én,
 1-(N)-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-ciklohexil-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-ciklohexil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-benzil-2-butyl- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-metil-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-butyl-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-(2-etilhexil)-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-dodecil-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-(1-metil-ciklohexil)-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-(2-metil-hexil)-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin,
 1-(3,3,5-trimetil-ciklohexil)-2-metil- Δ 2-tetrahidropirimidin.

Ezeket a vegyületeket előnyösen a 2 439 550 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás alapján lehet előállítani.

Különösen előnyösek a (IVa) képletű amidinek, mely képletben

m jelentése 2, 3, 4, 5 vagy 11 és

n jelentése 2, 3 vagy 4.

Számos ilyen típusú vegyület előállítását írják le az 1 545 855 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban.

R² oldalláncként dialkilaminoalkil-csoportot tartalmazó IV típusú vegyületek például az 1-(3-N,N-dimetilamino-propil)-2-metil-2-tetrahidropirimidin és 1-(2-N,N-dimetilaminoetil)-2-metil-2-tetrahidropirimidin, amelyeket a 3 049 131 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás példái alapján állíthatunk elő.

Az (V) általános képletű amidinekre példaként az alábbi vegyületeket adjuk meg:

az (Va) képletű 1-metil-4-(2-tetrahidroazepinil)-piperazin;

az (Vb) képletű fenil-metil-(2-tetrahidroazepinil)-amin;

az (Vc) képletű benzil-metil-(2-tetrahidroazepinil)-amin;

az (Vd) képletű 4-(2-tetrahidroazepinil)-morfolin.

A nyílt láncú, illetőleg a mindig két-két csoport kapcsolódása következtében keletkező ciklusos vagy biciklusos amidineket a német szövetségi köztársaságbeli 2 722 514 számú szabadalmi leírásban írják le.

Az amidinek szintézisére vonatkozó általános utalások a „Houben-Weyl, methoden der Organischen Chemie” című G. Thieme kiadású könyv, Stuttgart, 1958. XI. 2. kötetének 38–66. oldalán találhatók.

A (VI) általános képletű vegyületeknek felelnek meg például a (VIa) általános képletű vegyületek, amely képletben

Z jelentése előnyösen

–(CH₂)₂–

–(CH₂)₆–

–(CH₂)₃NN–(CH₂)₃

|

CH₃

–(CH₂)₆–NH–CO–O₂–(CH₂)₃–O–(CH₂)₃–O–CO

–NH(CH₂)₆–

vagy

–(CH₂)₂–O–(CH₂)₂–

Ezeket a vegyületeket a 3 049 131 számú német szö-

vetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban megadott módszerekkel állítjuk elő.

Guanidinok esetében előnyösen a (VIII) általános képletű nyílt láncú vagy ciklikus guanidinokról vagy di- illetve tri-guanidinekról van szó, valamint azokról, amelyek a guanidincsoportot többszörösen tartalmazák.

A (VIII) általános képletben

m jelentése 1 vagy 2,

n jelentése 1, 2 vagy 3 (m=1 esetében) és 1 (m=2 esetében)

R¹, R², R³ jelentése megegyezik a (III) általános képletben megadottakkal,

R⁵ jelentése megegyezik R² jelentésével,

R⁶ jelentése R² jelentésében megadott egyértékű gyök, vagy kétértékű alkilénygyök, adott esetben –O–, –N(alkil)– vagy –N(cikloalkil)–gyökök révén megszakítva,

mellett

n=1 esetén

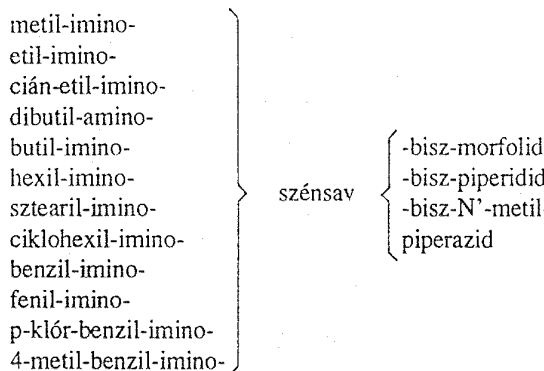
az R¹, R², R³, R⁵ és R⁶ gyökök közül kettő egymással gyűrűt is képezhet, így a következő szerkezetű ciklusos guanidinek is keletkezhetnek: (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIId), (VIIe), (VIIIf).

A (VIIIa–VIIIf) képletekben a mindig két szubsztituens összekapcsolódása révén keletkező A és B csoportok legalább kéttagú, előnyösen 2–5 lánctagot tartalmazó, bivalens, alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás szénhidrogén-láncok, melyek adott esetben heteroatomokkal (–O–, –S–, –N(alkil)–) lehetnek megszakítva, vagy izocianátokkal szemben inerszubsztituensekkel (például halogénatom, alkilcsoport) lehetnek szubsztituálva.

További előnyös guanidinek szerepelnek a következő összeállításban.

	Subsztituensek a nitrogénen	x-szeresen szubsztituált	a következő guanidin alapvázon
40	Metil-, etil-, (izo)propil-,	tetra-penta	(a) képletű
	(izo)butil-, (terc)butil-,	tri	(b) képletű
45	(izo)pentil-, hexil-, 2-etil-,	tri	(c) képletű
	-hexil-, oktil-, dodecil-,	tri	(d) képletű
50	sztearil-, etoxipropil-,	mono	(e) képletű
	butoxihexil-, cianoetil-,	mono	(f) képletű
55	cianohexil-, butoxikarbonil-metil-, metoxi-, karbonilmetil-, dimetilaminopropil-,	mono	(g) képletű
60	ciklopentil-, ciklohexil-, (klór)benzil-, fenetil-, fenil-, tolil-, metoxi-fenil-, etoxikarbonilfenil-csoport	tetra-, penta, tri mono }	(a) (b), (c), (d), (e), (f), (g)

A további példák a következő összetételű iminokarbonsav-bisz-(szek.)-amidokra vonatkoznak:



Technikailag különösen előnyösek a tetrametil-guanidin, pentametilguanidin, valamint az alábbi ciklusos guanidin-származékok: (IX), (X), (XI) és (XII) képletű.

A szabad „amidinszármazékok” helyett alkalmazhatjuk az amidinek, illetve guanidinok savaddíciós sóit is, azonban ezek a sók kevésbé előnyösek.

A „savaddíciós sók” kifejezés jelenti a savakkal képzett sókat, de épp így más protondonor-vegyületekkel képzett sókra is vonatkozik. Ezen sók előállítására szolgáló jellegzetes savak a következők: monokarbonsavak, így hangyasav, ecetsav; dikarbonsavak, mint például a fumársav, adipinsav; hidroxisavak, mint a glikolsav, tejsav, borkósav és más hasonló; szulfonsavak, így alkil- vagy aril-szulfonsavak, szulfaminsav, szulfanilsav; szervetlen savak, mint szénsav, foszfor-sav, sósav, kénsav és hasonló savak, és más protondonor-vegyületek. Különösen előnyösek a legalább két szénatomot tartalmazó zsírsavak és a fenolok.

Amennyiben a szilárd poliizocianátok dezaktiválásához nyílt láncú mono- vagy biciklusos amidineket, illetve guanidineket alkalmazunk, a poliizocianátok felületstabilizáló hatása akkor növekedik jelentősen, ha kis mennyiségű vizet, alacsony molekulájú glikolokat vagy amineket adagolunk a reakcióelegyhez.

A szilárd poliizocianátok találmány szerinti felszínmódosításának egyik találmányi jellemzője az, hogy a dezaktiváláshoz alkalmazott amidinek, illetve guanidinek egyrészt szobahőmérsékleten az izocianátok jelentékeny stabilizációját eredményezik még aromásan vagy alifásan kötött NH_2 -csoportokkal (például nagyobb molekulájú alifás poliaminokban) szemben is, másrészt azonban a duzzadási hőmérséklet fölött a hőhatásra bekövetkező hálósításkor teljes egészében kifejtik katalitikus hatásukat. Így általában további katalizátorok adagolásától el lehet tekinteni, amelyekre máskülönben a kevésbé reaktív hidrogén-aktív hordozó vegyületek (például szekunder hidroxil-végcsoportokkal vagy vízzel is) gyors megszilárdulása érdekében szükség lenne.

Az amidinek és guanidinek alkalmazása különösen akkor mutatkozik előnyösen, ha a poliizocianátoknak már az előbbieken említett stabilizálásán túl a szubsztátum H-aktív csoportjainak a hő hatására lejátszódó NCO-reakcióját is katalizálni kell. Ezen túlme-

nően az amidinek, illetve guanidinek hő hatására további NCO-utóreakciókat válthatnak ki, például dimer poliizocianátok uretángyűrű-hasítását, az előzőekben említett poliizocianátok esetében trimerizálást, allofánatizálást vagy biuretizálást. Ezek az utóreakciók megfelelő szubsztátok esetén a tapadást lényegesen megjavíthatják.

Természetesen az említett „stabilizátorok” előnyös kombinációkban is alkalmazhatók, például a célból, hogy egyes aminok vagy amidinek hátrányos mellékhatásait más aminok vagy amidinek megfelelő előnyös tulajdonságaival ki lehessen egyenlíteni (például alacsonyabb- és magasabb molekulájú diaminok együttes alkalmazása), vagy például azért, hogy lehetőleg sok előnyös mellékhatást egyesíteni lehessen. Számításba jönnek például a következő kombinációk: gyorsan reagáló aminok, mint például az etiléndiamin szterikus gátlással lassított aminokkal, vagy kis móltömegű aminok nagy móltömegű aminokkal, mint például alifás aminopoliéterek, vagy poliaminok hidrazinokkal vagy hidrazidszármazékokkal. Példaképpen a hidrazin- vagy hidrazid-származékok vagy amidinek, illetve guanidinek mellett 50 mól%-ig használunk poliaminokat az alkalmazott „stabilizátorok” összmenyiségére számítva.

Az aminok és amidinek kombinációja akkor is előnyös, ha egyrészt a stabilizáló hatást (a feldolgozási hőmérsékletre és időre gyakorolt hatás), másrészt az amidinek által létrehozott NCO-utóreakciókat (a szubsztát tapadásra gyakorolt hatás) egyensúlyban kell tartani.

A „D-amin-stabilizátorokat” a B) polizocianátban lévő NCO ekvivalensre számítva 50–100 NH_2 -ekvivalens-% mennyiségben, előnyösen ekvivalens mennyiségben alkalmazzuk.

NH_2 -ekvivalensként hidrazin esetében mindig egy $-\text{NH}_2$ -csoport (illetve egy $-\text{NH}$ -alkilcsoport az alkilhidrazin-származékok esetén) számít, a „hidrazid”-származékoknál pedig egy $-\text{CO.NH.NH}_2$ -csoport.

A burkolási reakció hőmérsékletét az A) poliizocianátok, illetve az „A és B befedett poliizocianátok” mindenkori olvadási hőmérsékleténél kisebb értéként választjuk meg. Ez általában 70°C alatt van, előnyösen 0 – 50°C között.

A szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú izocianát stabilizálása általában néhány percen belül bekövetkezi, így a stabilizációs reakcióban a „folyékony C közegnek” (például poliolkok) a minőségét és mennyiségét úgy választjuk ki, hogy az összetétele közvetlenül megfeleljen a hőre megkeményedő reaktív PU-keveréknek, ezáltal folyamatos munkamenetet biztosítván.

A szilárd poliizocianátok poliadduktum-burokkal történő „stabilizálását” C) folyékony közegben végezzük. Az oldószeres közegnek az A) poliizocianátokat nem szabad oldania, és kiváltképpen nem lehet jó oldószere a bevonó anyagként szolgáló B) poliizocianátoknak sem.

A „C” oldószerek adott esetben B) cseppfolyósítására és olajos szuszpendálására, vagy éppen kielégítő oldására szolgálnak, kiváltképp akkor, ha B) szilárd

(kevésbé előnyös) poliiizocianátokat testesít meg. C) nem akadályozhatja meg B)-nek az adszorpcióját vagy leválását az A) szilárd részecskéire. A megfelelő oldószereket, lágyítókat vagy polioloikat már bemutattuk.

C) folyékony közeg nagyobb molekulájú polioloiból áll, melyek molekulatömegű 400–6000 között van. Előnyösen azonban olyan nagyobb molekulájú polioloikat alkalmazunk, amelyeknek molekulatömeg-tartománya 400–3000, különösen előnyösen 1000–3000, adott esetben kis molekulájú polioloik és/vagy aromás kis molekulájú poliaminok adagolása mellett. A folyékony polioloikban az A) poliiizocianát részecskék és/vagy a B) poliiizocianátok szuszpendálhatók, így például sürűnfolyós vagy gyantyszerű B) biuret-poliiizocianát (például biuretizált hexandiizocianát) olajosan diszpergálható.

Folyékony közegeként lágyítóanyag-szerű vegyületek is alkalmazhatók vagy együtt alkalmazhatók izocianátok stabilizálására, például adipátok vagy ftalátok, így a dioktil-, diizododecil-, dibenzil-, butil-benzil-ftalát. Reakcióközegeként alkalmazhatók továbbá szénhidrogének is, mint az úgynevezett butadiénolajok, vagy nagyobb molekulatömegű poliéterek. Általában úgy járunk el, hogy a finomra porított szilárd izocianátot a másik B) poliiizocianát befedje és az „amin-stabilizátor” lágyítóval készített oldatával lehetőleg szobahőmérsékleten elkeverjük. Amennyiben a stabilizált izocianátokat ebben a szuszpenzióban akarjuk felhasználni, a kívánt további kiindulási komponenseket, mint például nagyobb molekulájú aromás poliamonokat, a poliiizocianátok burokkal történő stabilizálása után adagolhatjuk.

A stabilizált, idegen polimerrel burkolt poliiizocianátok izolálása, például szűréssel vagy az oldószer elpárologtatásával, és annak ezt követő szuszpendálása nagyobb molekulájú polioli- vagy poliaminvegyületekben szintén kivitelezhető, de nem túl kedvező.

A polimerrel burkolt poliiizocianátok közvetlenül előállíthatók szuszpenziókban, előnyösen nagyobb molekulájú polioloikban, adott esetben láncmeghosszabbító anyagként kisebb molekulájú polioloik vagy aromás poliaminok adagolása mellett, előnyösen azonban nagyobb molekulájú aromás csoportokat tartalmazó poliaminokban, adott esetben láncmeghosszabbító anyagként kisebb molekulájú aromás poliaminokat és/vagy kisebb molekulájú polioloikat adagolva; így módon a további felhasználásra közvetlenül alkalmazható szuszpenzió-forma áll rendelkezésre egykomponenses reaktív poliuretán-rendszerekhez.

Hozzátehetjük például a bevont poliiizocianátok (A+B) hexanos vagy diizopropiléteres szuszpenzióhoz a polimerképző D) aminstabilizátorokat oldott állapotban tartalmazó polioloikat vagy nagyobb molekulájú poliaminokat, keverés mellett.

A stabilizált poliiizocianátokat a polioloikban vagy aromás poliaminvegyületekben történő in situ előállítási módszeren kívül előállíthatjuk még a bevont poliiizocianátok D) aminstabilizátorokkal kevés poláros oldószerben, lágyítókat, vagy adott esetben vízben kivitelezett reakciójával is, az így képződött, (idegen)-

polimerrel burkolt, stabilizált poliiizocianátot például szűréssel leválasztjuk, izoláljuk és csak ezután szuszpendáljuk (nagyobb molekulájú) polioloikban és/vagy poliaminokban.

A találmány szerint stabilizált poliiizocianátok a szuszpendáló polioloikban és/vagy nagyobb molekulájú poliaminokban is kivételesen jó tárolási-stabilitást mutatnak, magasabb hőmérsékleten is, sőt még nagy aktivitású poliuretánkatalizátorok esetében is. A találmány szerint beburkolt poliiizocianátok láncmeghosszabbítóként aromás diaminokat tartalmazó reaktív PU-rendszerekben is kiváló tárolási stabilitást mutatnak, vagy az öntőrendszerekben erősen megnyújtott nyitott időt (edényidőt) mutatnak, még oldható (folyékony) aromás poliamin esetében is.

A stabilizált poliiizocianátokkal képezett, hosszú ideig tárolható, jól ömlesztethető, adott esetben könnyen felolvasztható heterogén egykomponensű rendszerek azonban poláros oldószerek (például dimetilformamid) hozzáadásával kikeményíthetők, bizonyos esetekben ez már nagy nyirőerők hatására is bekövetkezhet.

A hőkikeményedésnél a találmány szerinti egykomponensű reaktív PU-rendszerek már viszonylag alacsony hőmérséklettartományban (a duzzadási hőmérséklet fölött, előnyösen 55 °C-on, különösen előnyösen 100–135 °C-on) reagáltathatók, miközben a reakció partner kiválasztásától függően nagy értékű poliuretán műanyagok állíthatók elő.

Az előnyös nagyobb molekulájú polioloik például a polioxi-alkilén-polioloik, például polioxitetrametilén-glikolok, vagy a kisebb molekulájú di- és polioloik vagy di- és poliaminok etoxilezett és/vagy propoxilezett termékei, például propoxilezett trimetilol-propán, propoxilezett etiléndiamin, vagy lineáris vagy elágazó polipropilén-glikolészterek, amelyek statisztikai eloszlásban vagy kumuláltan, vagy terminálisan etilénoxidot tartalmazhatnak és 400–6000 molekulatömegűek. Egyik kivitelezési alak szerint például két- vagy többfunkciós nagyobb molekulájú polioloikat folyékony közegeként használnak fel adott esetben alacsony molekulájú polioloik adagolásával stabilizált poliiizocianátok szuszpendálásához, amelyek a poliuretánok felépítéséhez közvetlenül felhasználhatók hidroxilcsoportokat hordozó reakciópartnerként. Ennélfogva a poliuretánok szintéziséhez szokásosan alkalmazott, hidroxil-végcsoporttal rendelkező nagyobb molekulatömegű vegyületek bármelyike, így a poliéterek, poliacetátok, polioxiéterek és poliészterek is felhasználhatók, mint azt példaképpen a 2920501 számú német szövetségi köztársasági közrebocsátási iratban felsorolják. A stabilizált poliiizocianátok polioloikkal készült szuszpenziójának az egykomponensű poliuretán-rendszerekben való közvetlen felhasználásakor a (nagyobb molekulájú) polioloik megfelelő mennyiségű kis molekulájú ún. 60–399 móltömegű polioloikat, előnyösen dioloikat és/vagy aromás poliaminokat, előnyösen diaminokat is tartalmazhatnak (például pótlólag/utólag bekeverve is). Ezeket a láncmeghosszabbító anyagokat azonban gyakran csak utólag adják hozzá a polimerrel burkolt poliiizocianátok szuszpenziójához. A rendszerhez külö-

nösen előnyösen adagolhatók láncmeghosszabbító anyagként kis molekulájú aromás poliaminok is, ha megfelelő egykomponensű reaktív PU-rendszer előállításáról van szó. Előnyös a komponenseket olyan mennyiségben reagáltatni, amely megfelel az egykomponensű reaktív PU-rendszer receptúrájának.

Magasabb molekulájú polihidroxil-vegyületekként alkalmasak a 2–8, előnyösen 2–4 hidroxilcsoportot tartalmazó magasabb értékű, 400–6000 molekulatömegű polihidroxil-vegyületek. Ezek legalább két hidroxilcsoportot tartalmazó poliészterek, poliéterek, poliacetátok, polikarbonátok, polilaktonok vagy poliészteramidok, továbbá polibutadién-vegyületek vagy ezek keverékei, amelyeket alkalmaznak ismert módon a homogén, adott esetben cellás vagy habszerű poliuretánok előállításánál is.

Az alkalmazható poliéterek önmagukban ismertek, és előállíthatók például tetrahydrofurán vagy epoxidok, mint az etilénoxid, propilénoxid, butilénoxid, stírol-oxid vagy epiklórhidrin polimerizációjával, illetve összekapcsolásával, előnyösen etilénoxidot vagy propilénoxidot, adott esetben keverékben vagy egymás után a kiindulási komponenseket reakcióképes hidrogénatomokkal, mint a víz, vagy többértékű alkoholokkal, ammóniával vagy többértékű aminnal vagy cukorral reagáltatva.

A hidroxilcsoportot tartalmazó poliészterek előállíthatók például úgy, hogy többértékű, előnyösen kétértékű alkoholokat adott esetben három- vagy többértékű alkoholokkal együtt, többértékű, előnyösen kétértékű polikarbonsavakkal vagy ezek anhidridjeivel reagáltatunk; vagy megfelelő polikarbonsavaknak alacsony szénatomszámú alkoholokkal való reagáltatása útján is.

Laktonokból, például ϵ -kaprolaktonból vagy hidroxikarbonsavakból, például ω -hidroxikapronsavból nyert poliészterek is alkalmazhatók, különösen akkor, ha a magas kristályosság csökkentése érdekében járulékos komponenseket, például dietilenglikolt vagy 1,4-butándiolt tartalmaznak.

Poliacetátokként például glikolokból és formaldehidekből előállítható vegyületeket alkalmazhatunk.

Hidroxilcsoportokat tartalmazó polikarbonátokként olyan vegyületek alkalmazhatók, amelyeket például 1,3-propándiol, 1,4-butándiol és/vagy 1,6-hexándiol, di-, tri- vagy tetraetilenglikol vagy tiodiglikol és diarilkarbonsavak, például difenilkarbonát, vagy foszgén reakciójával önmagában ismert módon állíthatunk elő.

A találmány szerinti terminális hidroxilcsoportokat tartalmazó polikarbonátok is alkalmazhatóak, mivel ezek különösen elasztikus, hidrolizáló hatásokkal szemben stabilis termékeket szolgáltatnak. Adott esetben olyan polihidroxilvegyületek is alkalmazhatók, amelyek finom eloszlásban, vagy oldva is nagy molekulatömegű adduktumokat, illetve polikondenzátumokat vagy polimerizátumokat tartalmaznak.

Ilyen polihidroxilvegyületek állíthatók elő például oly módon, hogy poliaddíciós reakciókat (például poliizocianátok és funkciós aminocsoportokat tartalmazó vegyületek közötti reakciót), illetve polikondenzációs reakciókat (például formaldehid és fenolok és/vagy

aminok közötti reakciót), az előzőekben megadott hidroxilcsoportokat tartalmazó vegyületekben in situ futtatunk le.

A találmány szerinti eljárás kivitelezésére vinilpolimerizátumokkal módosított polihidroxilvegyületek is felhasználhatók. Előállításuk poliéterek vagy polikarbonátpoliolok jelenlétében striol és akrilnitril polimerizációjával történik.

Az alkalmazásra kerülő, fentebb megemlített vegyületek további képviselőire vonatkozóan részletes leírások találhatók a következő szakirodalmi helyeken: „High Polymers”, XVI. kötet, „Polyurethans, Chemistry and Technology”, Saunders-Frisch szerkesztésében, Interscience Publishers, New York, London, I. kötet, 1962, 32–42. oldal és 44–54. oldal, II. kötet, 1964, 5–6. és 198–199. oldalak, valamint „Kunststoff-Handbuch”, VII. kötet, Vieweg-Höchtlen szerkesztésében, Carl-Hanser Kiadó, München, 1966, például a 45–71. oldalak, továbbá a német szövetségi köztársaságbeli 2 854 384 számú közzétételi irat.

Természetesen a fentebb említett polihidroxilvegyületek keverékeit is alkalmazhatjuk.

Egykomponensű reaktív PU-rendszerek előállítására folyékony, vagy alacsony (50 °C) olvadáspontú kis és/vagy nagyobb molekulatömegű aromás poliaminok és/vagy nagyobb molekulatömegű alifás poliaminok is alkalmasak.

Aromás aminocsoportokat tartalmazó, 400–6000 molekulatömeg tartományba tartozó nagyobb molekulatömegű poliaminovegyületeként különösen azok alkalmazhatóak, amelyeket a megfelelő magasabb molekulatömegű polihidroxil-vegyületekből főlös mennyiségű diizocianátokkal előállított NCO-előpolimerekből (előnyösen lúgos) hidrolízissel nyerhetünk. Ilyen eljárásokra az alábbiakban felsorolt szabadalmi leírásokban található példákat: 2 948 419, 3 039 600 és 3 112 118 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok, 61 627, 71 132, 71 139 és 97 869 számú publikált európai szabadalmi bejelentések. Az elsőként említett szabadalmi leírásban a találmányunk szerinti eljárásához alkalmazható, a technika állásának megfelelő nagyobb molekulatömegű aromás aminovegyületek előállítására további eljárásokat is leírnak. A 2 948 419 német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban és a többi idézett szabadalmi leírásban ismertetett eljárásokkal olyan, poliéter-poliaminok, továbbá poliészter-, poliacetát-, politioéter- vagy polikaprolakton-poliaminok, előnyösen 2- vagy 3-funkciós poliaminok állíthatók elő, amelyek (a megfelelő magasabb molekulatömegű polihidroxilvegyületek és a főlöselegben alkalmazott poliizocianátok reakciója révén) uratáncsoportokat és a kiindulási poliizocianát maradékon aminocsoportokat tartalmaznak. A nagyobb molekulatömegű aromás poliaminokat azonban más eljárással, például az 1 694 152 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint is előállíthatjuk NCO-előpolimereket főlös mennyiségű hidrazinnal, aminofeniletáminnal vagy más diaminokkal reagáltatva. Az 1 415 317 számú francia szabadalmi leírás szerint az NCO-előpolimereket hangyasavval N-

formil-származékká alakítják, majd elszappanosítják. Az 1 155 907 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint az NCO-előpolimerek szulfaminsavval végzett átalakítása szintén nagyobb molekulatömegű poliaminokat eredményez. Ezek mellett aromás gyökökhöz kötött aminocsoportok (aromás poliizocianátokból) szintén átalakíthatók (alifás poliizocianátokkal) alifás gyökökhöz kötött nagyobb molekulatömegű poliaminovegyületekké.

Ezeket a nagyobb molekulatömegű „amin stabilizátor”-ként leírt alifás poliaminokat használhatjuk „amin stabilizátor”-ként is, de nagyobb molekulatömegű poliaminovegyületekként is, ha a „stabilizálási reakciót” alacsonyabb hőmérsékleten, például szobahőmérsékleten végezzük. Amennyiben a hőmérsékletet megfelelően emeljük, például 120 °C, rohamos reakció lép fel az összes alifás aminocsoport és az izocianát-csoportok között. Így közvetlenül elasztomereket nyerhetünk, ha az NCO-csoportok és NCO-reaktív csoportok (OH- és/vagy NH₂-csoportok) aránya a polimerképződés tartományán belül van.

Az előbbieken említett folyékony közegeket (poliolok, poliaminok, lágyítók vagy víz) adott esetben előnyösen 146 °C alatt forró apoláros vagy kevésbé poláros oldószerekkel, például alifás, cikloalifás vagy aromás szénhidrogénekkel, halogénezett szénhidrogénekkel, éterrel, ketonnal vagy észterrel keverhetjük. Így adott esetben alacsony viszkozitású közegben folyhat le a reakció. Az oldószereket ezt követően célszerűen – például vákuumbepárlással – eltávolítjuk.

A felvázolt stabilizálási reakciókban a folyékony közegben az (idegen) polimerrel burkolt stabilizált poliizocianátok szuszpenzióit kapjuk meg.

A szuszpenziók legalább 3 tömeg%, előnyösen legalább 5 tömeg% és a legtöbb esetben legalább 7,5 tömeg% szilárd stabilizált poliizocianátot tartalmaznak, a szárazanyag-tartalom általában 70 tömeg% alatt, előnyösen 50 tömeg% alatt és a legtöbb esetben 40 tömeg% alatt van.

Amennyiben a poliizocianátokat a poliuretán képzéshez szükséges további reakcióknak megfelelő közegben például nagyobb molekulatömegű polioloiban, vagy poliaminokban szuszpendáljuk, akkor ezt a szuszpenziót közvetlenül használhatjuk fel a további reakciókhoz. Adott esetben – bár kevésbé előnyösen – azonban a stabilizált poliizocianátok (főleg víz, vagy nagyon sok lágyító és/vagy oldószer alkalmazása esetén) a szuszpenzióból például szűréssel elkülöníthetők és por alakban a kívánt reakciókomponensekhez (nagyobb molekulatömegű poliolo-khoz és/vagy poliaminokhoz, adott esetben más hasonlóan vagy eltérően felépített nagyobb molekulatömegű poliolo-khoz, adott esetben kisebb molekulatömegű láncmeghosszabbító anyagokhoz) adhatjuk. A könnyen folyó C) oldószerek az adott esetben C)-ként is poliolo-kat tartalmazó A/B/C/D szuszpenziókból (előnyösen vákuummal) ledesztillálhatók.

A gyakorlat számára különösen fontosak a stabilizált poliizocianátok nagyobb molekulatömegű poliaminokban készített olyan tárolható szuszpenziói, ame-

lyekhez adott esetben további nagy molekulatömegű poliolo-kat és/vagy láncmeghosszabbító anyagokat, például alacsony molekulatömegű poliaminokat, vagy poliolo-kat adagolunk. Ezek a szuszpenziók egykomponensű reakciókban, illetve egykomponensű rendszerek kialakításához használhatók fel. A komponensek átalakítása során olyan mennyiségi- és ekvivalenciaviszonyok előnyösek, amelyek megfelelnek az egykomponensű reaktív PU-rendszerek recepturájának.

Mint már említettük, a találmány szerinti hosszú ideig tárolható egykomponensű-reaktívrendszerek előnyösen alacsony molekulatömegű láncmeghosszabbító anyagok, vagy térhálósítók (komponensek) egyidejű alkalmazása mellett állíthatók elő. Ezek az alacsony molekulatömegű láncmeghosszabbító anyagok, vagy térhálósítók olyan két- vagy többfunkciós vegyületek, amelyek alifás és/vagy cikloalifás csoportokhoz kötött hidroxilcsoportokat (poliolo-k) és/vagy aromás gyökökhöz, valamint aromás jellegű heterociklusos gyökökhöz kötött aminocsoportokat (poliaminok) tartalmaznak és molekulatömegük 62–399 értékek között van. Emellett előnyösen alkalmazhatunk alifás, vagy cikloalifás csoportokhoz kötött hidroxilcsoportokat tartalmazó alacsony molekulatömegű diolo-kat, valamint aromás diaminokat is a fentebb leírt molekulatömeg-tartományban (molekulatömeg felső határa 399).

Ezek a vegyületek rendszerint 2–8, előnyösen 2–4, különösen kedvezően azonban 2 hidrogénatomot, hidroxil- és/vagy aminocsoportot tartalmaznak, mely izocianátokkal szemben reaktív. Természetesen a fentebb felsorolt anyagok bármelyikének keverékét is alkalmazhatjuk. Ilyen típusú vegyületekként példaképpen az alábbiak sorolhatók fel: etilén-glikol, trimetilén-glikol, 2,3-bután-diol és/vagy 1,4-butándiol, 1,6-hexándiol, neopentil-glikol, 1,4-bisz-hidroxi-etil-ciklohexán, 1,4-dihidroxiciklohexán, tereftálsav-bisz(β-hidroxi-etil)-észter, 1,4,3,6-cián-hidroxet, 1,4-monoanhidrotetrit, valamint a kevésbé előnyösen alkalmazható szekunder hidroxil-csoportot tartalmazó diolo-k, például propilén-glikol, 2,3-butándiol, vagy 2,5-pentándiol. Többértékű vegyületekként az alábbiak sorolhatók fel: trimetilopropán, trimetilelétán, 1,2,6-hexántriol, glicerin, pentaeritrit, kinit, mannit, szorbit, ricinusolaj, valamint di-, tri- és tetraetilén-, -propilén-, és -butilén-glikolo-k, továbbá bisz-(2-hidroxi-etil)-hidrokinon, bisz-(2-hidroxietil)-rezorcin, formóz vagy formit. Alkalmazhatók továbbá az alábbi vegyületek is: tercier-amint tartalmazó di- vagy poliolo-k, például N-metildietanolamin, trietanolamin vagy N,N'-bisz-hidroxi-etil-piperazin.

Előnyösen azonban az alacsony molekulatömegű poliolo-k helyett alacsony molekulatömegű aromás diaminokat alkalmazunk. Aromás poliaminok alatt aromás jellegű heterociklusos csoportokhoz kötött aminocsoportokat tartalmazó aminok értendők. Aromás poliaminként például az alábbi vegyületek használhatók fel: p-feniléndiamin, 2,4-(2,6-toluiléndiamin, difenilmetán-4,4'- és/vagy -2,4'- és/vagy -2,2'-diamin, 3,3'-diklór-4,4'-diamino-difenil-metán, 3-(C₁–C₈)-alkil-4,4'-diaminodifenilmetán, a 3,3'-di(C₁–C₄)-4,4'-diaminodifenilmetán, valamint a 3,3', 5,5'-tetra-(C₁–C₄)-

alkil-4,4'-difenilmetán, a 4,4'-diaminodifenil-szulfid, -szulfoxid vagy -szulfon, étercsoportokat tartalmazó diaminok, amelyeket az 1 770 525 és 1 809 172 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásokban, valamint a 3 654 364 és 3 736 295 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban írtak le, adott esetben az 5-ös helyzetben szubsztituált 2-halogen-1,3-feniléndiamin (2 001 772, 2 025 896 és 2 065 869 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások), biszantranilsavészter (2 040 644 és 2 160 590 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások), a 2 025 900 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerint a 2,4-diamino-benzoészter, valamint az egy vagy két (C_1-C_4)-alkilcsoportokkal szubsztituált toluilén-diaminok. Különösen előnyösen alkalmazható vegyületek a 3,5-di-
 5 etil-2,4- és/vagy -2,6-diaminotoluol (különösen a (80/20)- vagy (65/35)-izomerkeverékek), az aszimmetriásan tetraalkilszubsztituált diaminodifenilmetánok, például 3,5-di-
 10 etil-3',5'-diizopropil-4,4'-diaminodifenilmetán és a 2 902 090 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásnak megfelelően ennek izomerkeverékei, 4,4'-diaminobenzanilid, valamint a 3,5-diaminobenzoesav-
 15 (C_1-C_4)-alkilésztere, a 4,4'- és/vagy 2,4'-diamino-difenil-metán, valamint a naftilén-1,5-diamin.

Az aromás diaminok előnyösebben alkalmazhatóak, mint a glikolok. Azonban diolokat és diaminokat is felhasználhatunk, ha azok szubsztituenseket tartalmaznak. Ilyen típusú vegyületekre példaként az alábbiakat sorolhatjuk fel: adipinsav-bisz-(2-hidroxietil)-észter, tereftálsav-bisz(2-hidroxietil)-észter, diol-uretánok, diol-karbamidok vagy poliolkok, amelyek szulfonát- és/vagy -foszfonát-csoportokat tartalmaznak, például: 1,6-hexametilén-bisz-(2-hidroxietiluretán), 4,4'-difenilmetán-bisz-(2-hidroxietilkarbamid), vagy a nátriumbiszulfid és 1,4-butan-diol adduktuma, illetve ennek alkoxilezett származékai. További alacsony molekula-
 20 tömegű vegyületeket részletesen ismertetnek a 2 854 384 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban.

Ezenkívül a szokásos módon adott esetben az izocianátokkal szemben monofunkcionális vegyületeket úgynevezett „lánctörő”-ként is alkalmazhatunk 0,01–10 tömeg%-nyi mennyiségben. Ilyen monofunkcionális vegyületek például a monoaminok, így a butil- vagy dibutilamin, sztearilamin, pirrolidon, anilin vagy toluilamin, butanol, 2-etil-hexanol, ciklohexanol vagy etil-
 25 lénglikolmonoetil-észter.

A találmány szerinti hosszú ideig tárolható egykomponensű rendszerekhez katalizátorként a szokásos poliuretánkatalizátorokat alkalmazhatjuk, de különlegesen jó eredményt adnak a szerves ólom- és/vagy önvegyü-
 30 letek adott esetben további szokásos poliuretán katalizátorokkal, különösen tercier-amin-tartalmú katalizátorokkal együttesen alkalmazva.

Előnyösen a következő két csoportba sorolható ólomvegyületek alkalmazhatók:

- a) ólom (II) karbonsavakkal képezett szerves sói,
- b) ólom (II) ditiokarbamatok.

Szerves önvegyületeként karbonsavak ón (II) sói jönnek számításba, mint az ón-acetát, ón-oktoát, ón-tilhexanoát, ón-laurát és az ón(IV)-vegyületek, mint például a dibutilónnoxid, dibutilón-diklorid, dibutilón-di-
 35 acetát, dibutilón-dilaurát, dibutilón-maleát vagy dibutilón-diacetát. Az ónkatalizátorok közül azonban előnyben részesítendő a kén-tartalmú önvegyületek.

Érdeklődésre tarthatnak számot a szerves fémvegyületeknek amidinekkel, aminopiridinekkel, hidrazinopiridinekkel (2 434 185, 2 601 082 és 2 603 834 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások), vagy 1,4-diaza-biciklo-2.2.2-oktánnal és/vagy más, a poliuretánkémiaiában szokásos katalizátorral, például
 40 tercieramin-katalizátorokkal képezett kombinációi.

Az ólomkatalizátorok akkor különlegesen jó hatásúak, ha a rendszerben szekunder hidroxil-csoportokat tartalmazó poliéter-poliolokat, például polipropilén-oxid-glikolt alkalmazunk.

Uretiondiizocianátok alkalmazásakor különösen ólomkatalizátorok alkalmazása esetén az uretdiongyűrű felhasadása révén utólagos hálósodás is lejátszódhat, emellett azonban a szétágazó allofanátcsoportok vagy az uretdiongyűrű teljes felhasadásakor utólagosan uretáncsoportok is keletkeznek.

A lényegében primér hidroxil-csoportokat tartalmazó (poliészter)-poliolok alkalmazásakor viszont az önvegyületek, különösen az ón/kén-katalizátorok bizonyultak hatásosnak. Aromás aminocsoportokat tartalmazó poliéterek esetében általában le kell mondanunk a katalizátorok alkalmazásáról. A katalizátorokat általában az A) + B) mennyiségére számítva 0,001–5 tömeg%-ban, előnyösen 0,01–2 tömeg%-ban alkalmaz-
 35 zuk.

Az adott esetben alkalmazásra kerülő E) segéd- és adalékanyagok közül megemlíthjük a: festékeket vagy pigmenteket, töltőanyagokat, például szilikagélt, gipszet, talkumot, aktív szenet, fémport, az ultraibolya-abszorpciós anyagokat vagy stabilizátorokat, például fenolos antioxidánsokat, fényvédő anyagokat, hajtó-
 40 anyagokat, felületaktív adalékanyagokat, például emulgeátorokat vagy habstabilizátorokat, adott esetben a pórusok menetét szabályozó anyagot, antiblokkoló anyagokat, szilikonokat, lánggátló anyagokat vagy fungisztikus és/vagy bakteriosztatikus hatású anyagokat.

Töltőanyagként például szálal anyagokat alkalmazhatunk. Ez alatt minden önmagában ismert szerves és/vagy szerves szálfarmájú erősítőanyagot értünk.

A beépítésre kerülő töltőanyag mennyisége a mechanikai tulajdonságok javításának megkívánt mértékétől függ, általában 5–60 tömeg% szálalanyagot használunk fel.

Poliuretánok (különösen egykomponensű reaktív rendszerek) előállításánál a poliuretánképzésnél az NCO/(NH_2+OH)-aránya (a reaktív, stabilizált poliizocianátból és adott esetben további szabad poliizocianátból eredő NCO aránya a magasabb molekula-
 55 tömegű poliolkokban és/vagy poliaminokban és/vagy láncmeghosszabbító anyagokban lévő amino és/vagy hidroxilcsoportokra vonatkoztatva 0,5:1–1,5:1, elő-

nyösen 0,8:1–1,5:1, különösen kedvezően 0,95:1–1,2:1 (az adatokat ekvivalensekben adtuk meg).

A reaktív poliuretán-keverékekben a láncmeghosszabbító anyagként alkalmazott alacsony molekulatömegű polioloikat vagy poliaminokat a magasabb molekulatömegű polioloik és/vagy poliaminok (OH + NH₂)-ekvivalensére számítva kedvezően 0,3–10, előnyösen 0,5–8 és különösen kedvezően 0,75–5 (OH + NH₂)-ekvivalens mennyiségben alkalmazzuk.

Az uretdiongyűrűket tartalmazó (dimer) diizocianátokat általában diizocianátoknak tekintjük, úgy, hogy csak a szabad NCO-csoportokat vesszük figyelembe. Meghatározott kísérleti körülmények között (ólomkatalizátorok használata, magasabb munka-hőmérséklet, például 140 °C) azonban az uretdiongyűrű részt vesz a reakcióban (pótlólagos kapcsolódási helyek az allofanát- vagy biuretcsoportokon keresztül), így az uretdiongyűrű latens NCO-csoportjaira a számításoknál tekintettel kell lenni.

A kiindulási anyagok viszkozitásától, illetve olvadási képességétől függően szobahőmérsékleten jól önthető, kenhető vagy szilárd, könnyen felolvasható egykomponensű reaktív PU-keveréket kapunk. Ezek a reaktív keverékek: a szilárd, stabilizált izocianátok heterogén szuszpenziói polioli- és/vagy poliamin komponensekben. Ezeknek a keverékeknek a hő hatására bekövetkező hálósodása rendszerint csak megfelelő katalizátorok hozzáadása után következik be. Ezek nélkül a katalizátorok nélkül, különösen akkor, ha nagyobb molekulatömegű vegyületekként vagy láncmeghosszabbító anyagként polioloikat alkalmazunk, nem kapunk megfelelő jó tulajdonságú poliuretánformatesteket. Abban az esetben, ha kizárólag csak NCO-csoportokkal szemben reaktív aromás poliaminvegyületeket alkalmazunk, a katalizátorok adagolásától el lehet tekinteni.

Az egykomponensű reaktív PU-rendszereknek egy további jellegzetessége abban van, hogy a találmány szerinti stabilizált egykomponensű rendszer egy bizonyos (a stabilizáló amin mennyiségétől és minőségétől függő) hőmérséklet elérésekor néhány percen belül hálósodást mutat. Ez egyrészt azt jelenti, hogy ezen hőmérséklet („duzzadási hőmérséklet”) alatt a még nem hálósodott reaktív keveréknek kívánt mértékű (hosszúságú) folyási útja van, azaz szétterül, ami lehetővé teszi a forró szerszámformák tökéletes kitöltését, másrészt azonban a hőmérséklet emelése után a formába töltött anyag gyors kimerevedése gyors kiürítési ciklusokat tesz lehetővé. A találmány további előnye, hogy a kiindulási reaktív rendszer még magasabb hőmérsékleten (például 60 °C-ig) is nagyon hosszú ideig tárolható. A technika jelenlegi állása szerint az egykomponensű rendszerek reakciójának lelassítása csak egy vagy több komponens „heterogenitásával” célozható meg, ezzel szemben a találmány szerinti eljárásunkkal ez még lényegesen javítható a poliadduktburkolat nyújtotta védelem következtében, amely csak hirtelen felmelegedés esetén (vagy nagyon erős keverés, vagy erősen poláros oldószer hatására) szüntethető meg. A találmány szerinti poliiizocianát szuszpenziók használatával az egykomponensű rendszerek alkalmazási lehetőségei

jelentősen bővülnek és így nemcsak megdermedő, hanem folyékony nagyobb molekulatömegű poliamin- és polioli-rendszereket is alkalmazhatunk, továbbá nemcsak kiválasztott (például magas olvadáspontú) láncmeghosszabbító anyagokat alkalmazhatunk. A találmány szerinti egykomponensű rendszer lényeges jellemzője abban van, hogy ezekben a rendszerekben aromás diamonokat, például 4,4'-diaminodifenilmetánt, 2,4- vagy 2,6-diaminotoluolt, 3,5-dietil-2,4/2,6-(65/35)-diaminotoluolt, 1,5-diaminonafalint vagy 3,5-dietil-3',5'-diizopropil-4,4'-diamino-difenilmetánt is használhatunk láncmeghosszabbító anyagként az egykomponensű rendszer jellegének károsodása nélkül. Ha azonban a felsorolt diaminokat az eddig ismert eljárások szerint reagáltatjuk NCO-előpolimerekkel, úgy rendkívül rövid öntési időket kapunk, és ennél fogva az anyagok nem folynak szét kifogástalanul a szerzmrészekben.

Az egykomponensű rendszerekben nagyobb molekulatömegű poliaminokat alkalmazva a poliuretán(karbamid)ok lényegesen kedvezőbb tulajdonságokat mutatnak (például nagyobb szilárdság, nagyobb keménység és szélesebb lágyulási tartomány), mint abban az esetben, amikor a reaktív PU-keverékek csupán nagyobb molekulatömegű polioloikat tartalmaznak.

A találmány szerinti adott esetben katalizátort tartalmazó egykomponensű rendszerek lényegében hirtelen hőhatásra szilárdulnak meg. Meglepő módon szobahőmérsékleten vagy csupán kismértékű melegítéskor ezeknek az erélyes katalizátoroknak a jelenlétében sem következik be a hálósodás, így a katalizátortartalmú keverékeket is hosszú ideig tárolhatjuk (stabilis) egykomponensű rendszereként jellemezhetjük.

A találmány szerinti egykomponensű rendszer feldolgozása a rendszer állapotához igazodik. Folyékony, szobahőmérsékleten önthető rendszerek öntéssel dolgozhatók fel, adott esetben afeldolgozás előtt rövid ideig felmelegíthetők, például 50–70 °C-ra. A feldolgozást centrifugaöntőben is végezhetjük; üreges testek készítése esetén a reaktív masszát melegített formába visszük, miközben megfelelő rotációs mozgások segítségével a felszínen szétoszlatjuk.

A „latyakos öntés”-i („slush molding”) eljárás szerint is tölthetünk melegített formákat és meghatározott melegítési/reakcióidő után a melegített forma felszínéről az el nem reagált fölös reakciómasszát a formából ismét kiöntjük.

Hajtóanyagok egyidejű alkalmazása mellett üreges poliuretánok állíthatók elő.

A már nem önthető, de még kenhető rendszereket például kenőkéssel kívánság szerinti hordozókra, például textilhordozókra, így fliszekre, hurkolt kelmékre, szövetekre, (hasított) bőrökre, matricákra (például velűrbőr-szilikon matricákra), vagy elválasztó hordozókra (például választó papírokra) vihetjük fel, rétegezett termék előállítására vagy kikészítés céljából, majd hirtelen melegítéssel megszilárdíthatjuk.

Plasztikus rendszereket (paszták) nyomás és formadás mellett melegen sajtolhatunk, 120 °C-on 5–15 perc elegendő a megszilárdulásukhoz.

Mártási eljárással is képezhetünk bevonatokat, leformázott mintákat vagy formatesteket. Ilyenkor a melegített, bevonandó formákat a reaktív masszába merítjük.

A reaktív masszákat réseken vagy fúvókákon is ki nyomhatjuk a forró közegbe (forró levegőbe vagy forró folyadékokba), és így keményíthetjük ki.

A reaktív masszát melegített extruderekben részben vagy teljesen poliuretánna is alakíthatjuk és ebben a formában réseken, vagy fúvókákon keresztül extrudálhatjuk és adott esetben forró közegben teljesen elreagáltathatjuk, vagy forró formába vihetjük, amelyben rövid idő alatt kimerevedik. A reaktív-massza „fröccsöntő-reakció”-val („reaction-injection-molding” RIM) is feldolgozható.

Különösen magasabb olvadáspontú (45–65 °C) kiindulási polioloikat tartalmazó szilárd rendszereket nyomással és formaképzéssel (fröccsöntés), vagy a polioloik olvadási hőmérsékletén vagy ennél magasabb hőmérsékleten dolgozhatunk fel. A következőképpen járhatunk el: az előzetesen előállított egykomponensű rendszert szilárd granulátum formájában a polioloik olvadáspontja feletti hőmérsékleten (általában 70 °C alatt) felolvasztjuk, majd a granulátum felolvasztása után a szerszámokat megtöltjük, a formákat 100–120 °C-ra melegítjük és a masszát megkeményítjük.

A találmány szerinti egykomponensű rendszer kikeményedési hőmérséklete erősen függ a B) polizocianátok és A) polizocianátok stabilizálásához felhasznált D) „amin-stabilizátorok” kémiai szerkezetétől. A kikeményedési hőmérséklet emelkedésével a poliuretánok képzéséhez szükséges idő csökken. A kikeményedés időtartama a hőmérséklettől függően lehet egy percnél rövidebb idő, de lehet több óra is. Néha előnyös a műanyagokat a formából vétel után egy ideig 100 °C-on tartani, hogy az átkeményedés tökéletesse váljék. A találmány szerinti reaktív polizocianát-rendszerek különösen alkalmasak nagy térfogatú formatestek előállítására, miközben a rendszer duzzadási hőmérséklete nem változik meg.

Az egykomponensű reaktív rendszerek kikeményedése oldószerek, előnyösen erősen poláros oldószerek, például dimetilformamid, N-metil-pirrolidon, vagy mérsékelt poláros oldószerek, például propilénkarbonát, dioxán vagy glikolmonometiléteracetát adagolásával is bekövetkezhet. Az egykomponensű rendszerekben a fenti oldószerek mennyiségétől függően a polizocianátoknak az idegen polimerburkolat következtében kialakult stabilitása részben vagy teljesen felüggeszthető. Az ilyen rétegek nyitott ideje a fentebb említett oldószerek adagolása esetén azok mennyiségétől függően változtatható. Kis mennyiségű oldószerek alkalmazása esetén szobahőmérsékleten több napos nyitott idejű, „edény-idejű” rendszerek kaphatók, míg nagyobb mennyiség esetén már 10–19 perc után gyors vagy pillanatszerű kikeményedés tapasztalható. Az ilyen kiegészítő oldószerek mennyisége ebben az esetben is az idegenpolimerek mennyiségétől és minőségétől (az izocianát felszínén lévő poliaddukt-réteg minőségétől) függ és a mindenkor rendszerre vonatkozóan

végzett előkísérletekkel állapítható meg. Ezeknek a reakciókeverékeknek az a technikai előnye, hogy hőhatás nélkül kikeményednek. Természetesen az oldószerek megfelelő adagolásával csökkenthetjük is az egykomponensű rendszerek kikeményedési idejét olyan tartományban, amelyben a tárolási stabilitás még megfelelő értéket mutat.

A találmány szerinti egykomponensű rendszerek, kikeményítése nagy nyíróerejű keverés esetén például magas fordulatszámú keverővel ellátott berendezésben is kivitelezhető. A rövid ideig tartó keverés alatt keletkező hőmennyiség általában nem biztosítja az egykomponensű rendszer hálósodási-duzzadási hőmérsékletét, így a rendszer kikeményedésének nyilvánvaló oka az, hogy a keverési folyamatok révén fellépő mechanikai hatások következtében az izocianát-részecskék felületén lévő polimerbura megsérül.

Komponensként nagyobb molekulásúlyú poliaminokat és/vagy láncmeghosszabbító anyagokat – előnyösen alacsony molekulásúlyú aromás poliaminokat – tartalmazó reaktív PU-rendszerek előnyösen alkalmazhatók magas értékű elasztomerek, bevonatok, adott esetben üreges belső magból és sűrűbb külső rétegből álló formatestek előállítására.

Az egykomponensű-reaktív-rendszerek „duzzadási hőmérséklet”-ének meghatározása.

A folyékony vagy pasztaszerű, idegen polimerrel burkolt polizocianátok nagyobb- és/vagy alacsony molekulásúlyú polioloikkal és/vagy poliaminokkal készített szuszpenzióiból (mint egykomponensű reaktív rendszerekből) vett mintákat körülbelül 1 cm szélességű csikban „Kofler” padra kenjük fel és 15 perc várakozási idő után a rendszer poliuretánna történő kikeményedésének kezdetét és a hozzátartozó „duzzadási hőmérséklet”-et leolvassuk.

(Viszonylag könnyen reagáló rendszerek esetén, aminőket például a „RIM”-eljárásban (FRÖCCS-ÖNTŐ-REAKCIÓ) alkalmazunk, az értéket már 5 vagy 10 perc után meghatározhatjuk).

A leírásban, illetve a példákban a következő rövidítéseket alkalmaztuk:

TDI	2,4-toluiléndiizocianát
TT	2,4-toluiléndiizocianátok finomszemcsés, szilárd dimerje
N	biuretált hexán-1,6-diizocianát (a szilárd anyag kb. 21,7 tömeg% NCO-t tartalmaz)
HDI-trim	trimeresített hexán 1,6-diizocianát
HDI	hexán-1,6-diizocianát
NDI	naftalin-1,5-diizocianát
MDI	difenilmetán-4,4'-diizocianát
Dim-MDI	MDI (uretdioncsoportokat tartalmazó) dimerek/oligomerek
TDIH	4,4'-dimetil-3,3'-diizocianátodifenilkarbamid
IPDI	izoforondiizocianát
IPDI-trim	IPDI trimerizátuma
DMDAD	3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiklohexilmetán

DIP diizopropiléter
AAPE aromás aminopoliéter (NH-szám 48,4), amelyet a 3 039 600 számú német szövetségi köztársasági közrebocsátási iratban ismertetett eljárás szerint állítottunk elő lineáris polioxipropiléndiol (móltömegű 2000) és toluilén-2,4-diizocianát 1:2 molarányú keverékéből nyert (NH-szám 48,4) NCO-előpolimér lúgos elszappanosítása révén.

1. példa

I. Szilárd di- vagy poliizocianátok bevonása folyékony di- vagy poliizocianátokkal

1.1 TT bevonása N-nel

1.1.1 Eljárás a bevonásra

250 g finomszemcsés szilárd dimér 2,4-diizocianáto-toluol (TT) 850 g hexánban készített szuszpenziójához erős keverés mellett szobahőmérsékleten 30 perc alatt 21,3 tömeg% NCO-tartalmú 62,5 g biuretizált 1,6-diizocianátohexán (N) 30 g toluolban készített oldatát adagoljuk cseppenként. Egy óra elteltével a szilárd végterméket leszűrjük és szárítjuk (termelés 312 g). Oldott izocianátot a szűrletben gyakorlatilag nem lehet kimutatni.

1.1.2 Az 1.1.1 eljárás szerint bevont poliizocianát jellemzése

Gördülékeny fehér port nyertünk, amely a magban szilárd dimér toluiléndiizocianátot (TT) a felszínén pedig abszorbeálva 20% mennyiségben az (önmagában olajos/gyanta jellegű) biuretizált poliizocianátot (N) tartalmazza.

Az 1.1.1 kísérlet ismételése, egyedüli oldószerként toluolt alkalmazva

250 g (TT) 850 g toluolban készített szuszpenzióját keverés közben 62,5 g (N) 30 g toluolban készített oldatával elegyítjük. Egy óra elteltével a szilárd poliizocianátot kiszűrjük és kevés petroléterrel mossuk. Gyakorlatilag csak a bemért mennyiségű TT-t kapjuk vissza (245 g-ot) és az (N) poliizocianát a szűrletben a várt koncentrációban NCO-titrálással meghatározható volt. Így tehát egyetlen oldószerként toluolt alkalmazva a (TT)-t nem tudtuk hatékonyan bevonni (N)-nel. Úgy látszik, hogy a toluol túlságosan hatékony oldószernek bizonyul az „N” poliizocianát számára, így az nem tud kielégítően leválni a (TT) részecskék felületére, hanem oldatban marad a toluolban.

1.2 NDI bevonása N-nel

1.2.1 Eljárás a bevonásra

20 g 39,4% NCO-tartalmú 1,5-diizocianátonaftalin (ND) 50 g hexánban készített szuszpenziójához erős keverés mellett szobahőmérsékleten 5 g (N) poliizocianát 5 g toluolban készített oldatát csepegtetjük. A szilárd terméket kiszűrjük és megszáritjuk (termelés 24,5 g). A szűrletben gyakorlatilag NCO-t kimutatni nem tudtunk.

1.2.2 Az 1.2.1 eljárással kapott bevont poliizocianát jellemzése

A burkolt izocianát 35,6% (NDI/N keverékre számítva 35,9%) NCO-tartalmú gördülékeny por, lágyulási hőmérséklete 120–121 °C.

1.3 MDI bevonása IPDI/trimmel

1.3.1 Eljárás a bevonásra

20 g szilárd, kristályos 4,4'-diizocianáto-difenil-metán 50 g hexánban készített szuszpenziójához (jégfürdőben 10 °C alatti hőmérsékleten) 7,5 g izofozondiizocianát trimerizátum 5 g toluolban készített oldatát csepegtetjük. Harminc perces keverés után a terméket leszűrjük és vízsugárvákuumban 20 °C hőmérsékleten kiszárítjuk. Az oldószeres szűrlet gyakorlatilag nem tartalmaz poliizocianátot.

1.3.2 A bevont poliizocianát jellemzése:

A termék gördülékeny, fehér por, NCO-tartalma 28 tömeg% (számított 28,4 tömeg%), olvadáspontja 39–40 °C.

II. A folyékony poliizocianáttal bevont szilárd adduktum inaktiválása polimerbúra kialakításával

1.4.1

Az 1.1.2 példa szerint nyert 25 g burkolt poliizocianát (adduktum) 150 g hexánban készített szuszpenziójához 1,5 g 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexilmetánt (DMDAD) adagolunk. 1,0 ekvivalens burkoló-poliizocianátra (N-re) 0,5 ekvivalens diamint (DMDAD-ot) vettünk. Szobahőmérsékleten végzett félórás keverés után az inaktivált szilárd poliizocianátot kiszűrjük, és szárítjuk. A szűrlet gyakorlatilag diamintmentes. A polimérrel burkolt szilárd poliizocianát gördülékeny, színtelen por, lágyulási hőmérséklete 118–122 °C.

1.4.2 Poliuretán előállítására alkalmas reaktívkeverék előállítása

Az 1.4.1 példa szerint nyert, polikarbamidral burkolt termék 9 g-jához 50 g 48,4 NH-számú lineáris aromás aminopoliétert (AAPE-t) keverünk. A keverék szobahőmérsékleten hónapokig tárolható. A rendszer duzzadási hőmérsékletét kivett mintából határoztuk meg, 120–130 °C volt.

1.4.3 Módosított eljárás a polimérburkolásra (a diamint poliéteraminban oldva)

Az 1.1.2 példa szerint TT-ből és N-ből nyert adduktum 9 g-jához 50 g AAPE aromás aminopoliétert (48,4 NH-szám) keverünk, majd ehhez a keverékhez 0,25 g DMDAD diamint adagolunk. A szilárd poliizocianát részecskéken polimérburkolat képződik, és a keverék szobahőmérsékleten hónapokig tárolható. Kivett mintákból végzett meghatározás szerint duzzadási pontja 115–120 °C volt.

1.4.4 Módosított eljárás (a burkolt poliizocianát bekeverése diamint aminopoliéteres oldatba)

Az 1.1, 1.2 és 1.3 példák szerint nyert szilárd, finomszemcsés, burkolt poliizocianátokat olyan AAPE aromás aminopoliéterekkel (48,4 NH-szám) keverjük össze, amelyekben ezt megelőzően – a bevonó poliizocianáttal NCO-polimert képező C) jelű komponensként – az a), b) és c) receptúrában megadott mennyiségű és fajtájú diaminokat oldottuk.

Szobahőmérsékleten körülbelül egy óráig tartó táro-

lás után a PU-reaktív rendszerek duzzadási pontját meghatározzuk.

Receptek	a	b	c
AADE aminopoliéter (48,4 NH-szám)	50 g	50 g	50 g
Diamin	0,2 g (DMDAD)	0,05 (etilén-diamin)	0,10 g (dictilén-triamin)
Poliizocianáttal burkolt poliizocianát, (példa szerint)	9,0 g (1.1.2)	7,0 g (1.2.2)	6,0 g (1.3.2)
Tárolás szobahőmérsékleten	stabilis	stabilis	stabilis
A rendszer duzzadási pontja	110 °C	80–90 °C	60–70 °C

2. példa

2.1 Találmány szerinti eljárás

25 g dimér 2,4-diizocianátotoluol (TT) 150 g hexánban készített szuszpenziójához 2,6 g biuretizált hexándiizocianátot (N) (NCO 21,3%) adunk, majd a reakciókeveréket fél órán át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután 1,5 g 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyklohexilmetánt adunk a poliizocianáttal burkolt szilárd poliizocianáthoz. Egy óra elteltével a rápolimerizálódott anyag által módosított (polikarbamiddal burkolt), szilárd poliizocianátot leszűrjük, petroléterrel mossuk és szárítjuk. Alifás diamin a szűrletben nem volt kimutatható (titrálás 0,1 n sósavval).

Az inaktiválás mértékének megállapítására a fentiek szerint nyert szilárd, polimérrel burkolt poliizocianát 17 g-ját 100 g (AAPE) aromás aminopoliéterrel (48,4 NH-szám) keverjük össze, és az így nyert rendszer duzzadási pontját meghatároztuk, 85–90 °C volt.

A textíliákra vagy szilárd alátétekre vékony rétegben felvitt rendszer 120 °C-on néhány perc alatt hálósódást mutat elasztomér poliuretánrétegeket alkotva.

Ennek ellenére a rendszer szobahőmérsékleten legalább több hétig tárolható.

2.2 Összehasonlító vizsgálatok a technika állása szerint – diamin közvetlen reakciója a szilárd poliizocianátok felületével –

A fenti kísérletet biuretizált hexándiizocianát (N) adagolása nélkül végezzük. A kísérlet menete és a duzzadási pont meghatározása a 2.1 példában leírtakkal megegyezik.

A technika állása szerint diaminok és a szilárd poliizocianát részecskéken NCO-csoportokat tartalmazó önmagában deaktivált diizocianátok reakciójával kapott reakcióelegy leszűrése után a szűrletben (sósavas titrálással) még 1,05 g alifás diamin (DMDAD) mutatható ki. Ez azt jelenti, hogy 1 mól szilárd diizocianátra számítva körülbelül 26 mmól alifás diamin (DMDAD) lépett reakcióba és a diamin zöme (70 t%) az oldószerben szabad állapotban van.

A leszűrt, módosított poliizocianátot oldószerrel

mossuk és így megszabadítjuk a főlegben lévő el nem reagált alifás diaminoktól (DMDAD-tól).

Aminopoliéterekkel (AAPE) végzett teszt-kísérletekben a duzzadási pont 50 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten volt. A keverék szobahőmérsékleten egy éjszaka alatt úgy megduzzadt, hogy további feldolgozásra alkalmatlanná vált. Az összehasonlító kísérlet azt mutatja, hogy a találmány szerinti polimérburkolás, amely a burkoláshoz alkalmazott poliizocianát és egy diamin reakciója révén valósul meg, előnyös és tökéletesebben játszódik le, mint a technika állása szerint közvetlenül a szilárd poliizocianát részecskéken lejátszódó deaktiválási reakció.

A technika állása szerinti, a csak kevésbé hatékony deaktiválási burok következtében a rendszerek duzzadási pontjai alacsonyabbak és a reaktív PU-keverékek stabilitása rosszabb. A technika állása szerinti poliizocianát esetében a burkolási reakció után a főlegben maradt diamint az oldószerrel kiszűrjük, így a reaktív PU-keverékek további átalakításánál nem jelentkezik az „öngyógyító” hatás, ennek következtében nem emelkedik a duzzadási hőmérséklet sem; mivel el nem reagált hozzáférhető DMDAD alifás diamin nincs a reaktív-keverékben, így nem következhet be a szilárd polimér burok szilárd izocianát részecskéinek reakciója; a polimér burok úgynevezett „öngyógyítása”.

3. példa

3.1 Burkolási reakció

100 rész finomszemcsés (átlagos szemcseméret körülbelül 10 µm) 3,3'-diizocianáto-4,4'-dimetil-N,N'-difenilkarbamid (TDIH) 520 rész hexánban készített szuszpenziójához keverés mellett lassan biuretizált hexametilén-diizocianát (N) (NCO-tartalom 21,3%) toluolban készített 50%-os oldatának 3,2 résznyi mennyiségét adagoljuk.

3.2 Polimérburkolási reakció

Körülbelül 5 percig tartó intenzív keverés után a 3.1 példa szerint készített szuszpenzióhoz 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-dicyklohexilmetán (DMDAD) 50 t%-os toluolos oldatának 1,92 résznyi mennyiségét adagoljuk, és a reakcióelegyet további, körülbelül 30 percig keverjük. A polikarbamid burkolattal (N-ből és DMDAD-ból) védett karbamiddiizocianátot (TDIH) leszűrjük, hexánnal mossuk és szárítjuk.

3.3 Reaktív PU-keverék

A 3.2 példa szerint készített, polimérrel burkolt karbamid-diizocianát 19 trésznyi mennyiségét 100 trész amino-poliéterrel (AAPE) (48,4 NH-szám) szobahőmérsékleten hosszabb időn át tárolható stabilis diszperzióvá keverjük el. A reaktív-keverék duzzadási pontja 80–90 °C.

A gondosan gáztalanított reaktívkeverék-rendszert (körülbelül 130 g) 20×20 cm méretű, lapos, hideg formába öntjük és 120 °C-os kemencében 4 órán át kikeményítjük.

Körülbelül 3 mm vastag elasztomér-próbaelemet kapunk, melynek mechanikai tulajdonságai a következők:

felületi keménység	„Shore A”:	93
	„Shore D”:	42 55 505 DIN
húzószilárdság	13,8 MPascal	53 504 DIN
szakítási nyúlás	340%	53 504 DIN
továbbszakadási szilárdság	34,5 KN/m	53 515 DIN
rugalmasság	53%	53 512 DIN

4. példa

Nagyon finomszemcsés, szilárd, stabilizált poliizocianát in situ előállítás

4.1 Nagyon finomszemcsés poliizocianát (TDIH) in situ előállítása

800 ml di-izopropil-éterhez (DIP) 174 g (1 mól) 2,4-diizocianáto-toluolt és 12,6 g (0,7 mól) vizet adagolunk és szobahőmérsékleten erősen keverjük. Néhány perc után fokozatosan emelkedő széndioxid-fejlődés indul meg és a reakciókeverék lassanként 35 °C-ra melegszik fel. A reakciókeveréket vízfürdőn 50 °C-ra melegítjük, így az átalakulás összesen két óra alatt befejeződik (a széndioxid-fejlődés vége; körülbelül 12 l [nem korrigált] széndioxid összesen).

A párhuzamos kísérlet azt mutatta, hogy az oldószer még 0,02 mól el nem reagált TDI-t tartalmaz. Az izolált szilárd termék NCO-tartalma 25,8 tömeg%.

4.2 A TDIH polimérrel történő burkolása.

Az in situ finomszemcsés (átlag 10 µm) formában kiváló TDIH diszperziójához a reakció befejeztével keverés mellett először 4,44 g (0,02 mól) izoforondiizocianátot (IPDI), majd körülbelül 20 perc után 9,52 g (0,04 mól) diamint (DMDAD) 20 ml DIP-ben készített oldatát adagoljuk (0,02 mól diamint az IPDI-vel való reakcióhoz és 0,02 mól az oldatban levő és még át nem alakult szabad 2,4-diizocianáto-toluol-megkötésére). A reakcióelegyet még tovább keverjük körülbelül két órán át 40 °C hőmérsékleten. A polimérrel burkolt szilárd TDIH csapadékot leszűrjük és vákuumszárító-szekrényben 50 °C-on megszáritjuk. Termelés 163,4 g (az elméleti kitermelés 93,3%-a), lágyulási tartomány 180–190 °C, NCO-tartalom 22,5 tömeg% (a polimér-bevonatot figyelembe véve elméletileg 23,5%).

4.3 Polimérrel burkolt poliizocianát-diszperzió lágyítókban és ezek felhasználása

Az előállítási reakcióban kapott polimérrel burkolt stabilizált poliizocianát DIP-ben (NCO-tartalom 4,52 tömeg%) készített 400 ml-nyi diszperzióját 260 g dioktilftalát-lágyítóval keverjük össze. Ezután a diizopropil-éter rotációs-elpárológató berendezésben eltávolítjuk. 326,4 g 5,04 tömeg% NCO-tartalmú polimérrel burkolt poliizocianát diszperziót nyerünk.

Fenti diszperzió 44,8 részét 50 rész 48,4 NH-számú aminodezmofénnel (AAPE) keverjük össze. Az így kapott reaktív PU-keverék szobahőmérsékleten több hónapos tárolás esetén sem mutat viszkozitásnövekedést. A rendszer duzzadási pontja 85 °C.

4.4 (Összehasonlító kísérlet)

Összehasonlítóképpen 20,6 g nem stabilizált, meg-

őrölt (körülbelül 10 µm átlagos részecskeátmérőjű) 24,5 tömeg% NCO-tartalmú karbamiddiizocianátot (TDIH) 79,4 rész dioktilftalátban diszpergálunk. Ez a diszperzió az előzőekben ismertetett stabilizálási tesztben nem stabilis reaktív PU-rendszert ad, mely körülbelül egy óra alatt megduzzad.

5. példa

Polimérrel burkolt poliizocianátok felhasználása elasztomerek előállítására

100 rész 48,4 NH-számú aromás aminopoliétert (AAPE) a 4.2 példa szerint előállított polimérrel burkolt szilárd poliizocianáttal (NCO:NH₂ arányszám=1,25) erélyes keverés mellett gyorskeverőben reaktív PU-szuszpencióvá keverünk el, és ezt követően vákuumban körülbelül 15 percig gáztalanítunk.

Az így nyert reaktív PU-szuszpencióból vékony csíkot „Kofler”-padra viszünk fel, és meghatározott idő elteltével megállapítjuk, hogy a rugalmas megkeményedés milyen minimális hőmérsékleten következett be.

idő (perc)	rugalmas megkeményedés °C-tól
3	≥85
5	≥82
10	≥80

Az anyagot 20 cm×20 cm×0,5 cm méretű lapos fémformába öntjük, és 4 órán át 120 °C-on kikeményítjük.

A kapott elasztomérpróbalemez az alábbi mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik:

Húzószilárdság	12,1 MPascal	53 504 DIN
Szakítási nyúlás	200%	53 504 DIN
Továbbszakítási szilárdság	26,4 KN/m	53 515 DIN
„Shore” keménység 53 505 DIN szerint	92 A és 43 D	
Rugalmasság	52%	53 512 DIN

6. példa

Burkoló-poliizocianátoktól és a reakcióközegetől függő polimérburok-stabilizálás

Ezek a példák azt mutatják, hogy egy szilárd A poliizocianát találmányunk szerinti stabilizálása miként függ a folyékony E poliizocianátokból és az alifás C diamino-kból előállított polikarbamidok kémiai szerkezetétől, oldódásától és kiválási sebességétől a különböző reakció-közegekben. A következő összefoglaló táblázat adataiból ezek a különböző stabilizáló hatások jellemzően felismerhetők. A kísérleteket finomszemcsés, szilárd. A poliizocianátként dimér TDI-vel (TT) végeztük, a diszpergálás 15 g „oldószerben” és x g mennyiségű (lásd táblázat adatai) B burkolópoliizocianátban történt, 0,68 g diamint (DMDAD), 50 g

48,4 NH-számú aromás aminopoliéter (AAPE) és katalizátor hozzákeverése mellett. Az oldószerben diszpergált, polimérrel burkolt poliizocianátok NCO aránya

(B komponens/NH₂, C komponens) egynél nagyobb értéket vesz fel.

Táblázat

TT burkolása különböző B poliizocianátokkal különböző oldószerekben; a reaktív PU-keverékek állapota és duzzadási pontja (DP)

B) poliizocianát (g-ban)	Hexán	DIP	PPG-éterpoliol	Toluol	Dioktilftalát
IPDI (x = 0,65 g)	folyékony Duzzadási pont (DP): 130–140 °C	folyékony 140 °C	folyékony 150 °C	megduzzadt, –	megduzzadt –
HDI	gyengén tixotróp (DP): 140–150 °C	folyékony 150 °C	folyékony 160 °C	megduzzadt –	megduzzadt –
N (21,3% NCO) (x = 1,12 g)	folyékony (DP): 170 °C	folyékony 170 °C	folyékony 150 °C	megduzzadt –	megduzzadt –
trimerizált HDI (21,7% NCO) (x = 1,1 g)	folyékony (DP): 160 °C	folyékony 160 °C	folyékony 160 °C	megduzzadt –	megduzzadt –
HDI/dipropilén-glikol (2:1) (x = 1,27)	folyékony (DP): 110–120 °C	–	–	–	–
TDI/trimetilol-propán (3:1) (x = 1,37 g)	folyékony (DP): 100–110 °C	–	–	–	–
Összehasonlítás nélkül	folyékony (DP): 160 °C	folyékony 145 °C	folyékony 150 °C	folyékony 150 °C	folyékony 160 °C

A táblázatban a B poliizocianátok mennyiségének és minőségének az alkalmazott oldószerektől függő hatását adtuk meg a duzzadási körülményekre, illetve a vizsgált reaktív PU-keverékek duzzadáspontjaira vonatkozóan.

Összehasonlító kísérletként olyan reakciót alkalmaztunk, amelyben a polimérburkolat a B poliizocianát külön adagolása miatt (a technika állása szerinti eljárást alkalmazva) nem alakult ki. A táblázatban a D.P. rövidítéssel a rendszer duzzadáspontját jelöltük. Nem kielégítő stabilizálás esetén a reaktív keverék hamarosan megsűrűsödik és így a további feldolgozásra alkalmatlanná válik.

Amint a táblázatból kitűnik, azok az erősebben poláros oldószerek, amelyek a B poliizocianátokat túlságosan is jól oldják és emiatt az A poliizocianát (a táblázatban TT) részecskék felszínén nem képződik B poliizocianát-burok, a gyakorlatban nem alkalmazhatók.

Éppígy nem felel meg a célnak a TDI aromás diizocianát sem míg az alifás di- és különösen poliizocianátokkal a szilárd poliizocianátok találmány szerinti stabilizálása (az aktivitás késleltetése) a polimérburok képzése következtében előnyösen megvalósul.

7. példa

Időtől függő stabilizáló hatás a poliizocianát-bevonási reakcióban

7.1 Poliizocianát-bevonási reakció – rövid idő alatt 17 g dimér TDI (TT) 30 g dioktilfta-

látban készített szuszpenziójához 1,3 g izofozondiiizocianátot (IPDI) adunk.

Közvetlenül ezután (3 perc elteltével) 1,3 g diamint (DMDAD) és 100 g AAPE (NH-szám 48,4) aminopoliétert keverünk a szuszpenzióhoz. A reaktív PU-keverék duzzadáspontja 50 °C alatt van; néhány órai állás után szobahőmérsékleten erős besűrűsödés következik be.

7.2 Poliizocianát-bevonási-reakció – állás után A TT fenti dioktilftalátos szuszpenziójához és az izofozondiiizocianáthoz a fenti kísérlettel ellentétben csak 2–3 óra múlva adagoljuk a fenti mennyiségű DMDAD diamint és AAPE aminopoliétert, így már szobahőmérsékleten tárolható keveréket kapunk, amelynek duzzadáspontja 70–75 °C között van. Ez a reakciókeverék hosszabb állás után enyhén tixotróp tulajdonságokat mutat.

50 A fenti eredmény azzal magyarázható, hogy a szilárd poliizocianát (TT) csak fokozatosan lép kölcsönhatásba a folyékony IPDI-vel (adszorpcióval, illetve abszorpcióval) ennél fogva a TT-részecskék bevonása az idő előrehaladtával szintén fokozatosan történik. Az adagolt DMDAD diamint hatására alakul ki ezután a szilárd poliizocianát-részecske felületén a keverék inaktiválásért felelős polikarbamid.

Magyarázat

60 Az előzőekben ismertetett időhatás (idő-tényező) ál-

talában csak akkor figyelhető meg kifejezetten, ha a poliizocianát-bevonási-lépcsőben (alacsony molekula-tömegű) diizocianátot, például HDI-t vagy IPDI-t, illetve TDI-t, és viszonylag poláros oldószert, például toluolt vagy dioktilftalátot alkalmazunk.

8. példa

Annak megerősítésére, hogy szilárd finomszemcsés A poliizocianát jelenlétében egy folyékony B izocianát és egy C diamin reakciója révén keletkező polikarbamid a szilárd A poliizocianát felületi bevonását eredményezi, továbbá különösen annak igazolására, hogy az így bekövetkező inaktiválás nem a szilárd poliizocianát és diamin reakciójának következménye, a következőkben ismertetésre kerülő kísérleteket mutatjuk be. Kísérleteinkben alifás diaminként elsősorban csak 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociklohexilmetánt (DMDAD-ot) és B poliizocianátként hexandiizocianát biuretizált-poliizocianátját (N) (NCO-tartalom körülbelül 21,3%) alkalmazzuk.

8.1 Találmány szerinti eljárás

Az alábbiakban felsorolásra kerülő kiindulási komponenseket a megadott sorrendben összekeverjük, és a tárolási-stabilitás mértékeként a reaktív keverék duzzadáspontját adjuk meg.

15 g lineáris PPG-étert (OH-szám 56),
9,0 g 2,4-TDI dimért (TT) és
0,34 g biuretizált hexandiizocianátot (N)
harminc percig keverünk, ezután
0,2 g DMDAD diaminnal
50 g aromás aminopoliéterrel (AAPE) (NH-szám 48,4)
0,05 g ólom-oktoát ligroinos oldatával (körülbelül 57%-os oldat)
tovább folytatjuk a keverést.
Ezen keverék duzzadási pontja 130–140 °C (egyórai állás után szobahőmérsékleten).

8.2 Összehasonlító kísérlet a 8.1 példához

Fenti reakcióelegyet 0,34 g B poliizocianát adagolása nélkül képeztük ki. Így a keverék duzzadáspontja 85–90 °C volt, tehát jóval alacsonyabb, mint a 8.1 találmány szerinti eljárással mért duzzadáspont.

Ez az eredmény is arra utal, hogy a szilárd poliizocianátoknak az aminopoliéterek aromás aminocsoportjaival szemben a 8.1 példában megfigyelt jelentős és nagyobb mértékű inaktiválása nem magyarázható azzal, hogy az alifás C diamin egy aliquot része úgy a folyékony fázisban (B poliizocianátban), mint a heterogén fázisban lévő finomeloszlású szilárd A poliizocianáttal egyenletesen reagál. Amennyiben az utóbbi eset állana fenn, akkor a találmányunk szerinti 7.1 példa alapján előállított keverék duzzadáspontja (tárolási stabilitása) lényegesen alacsonyabb lenne a B eljárással előállított keverék duzzadáspontjához képest.

Az alifás diaminok és a folyékony NCO-csoportokat tartalmazó B poliizocianátok között fellépő konkurens reakció következtében az amin-koncentrációnak minden esetben alacsonyabbnak kellett volna lenni a 8.2 példában leírt értékhez képest, ezáltal a szilárd poliizocianátnak is gyengébb stabilitást kellett volna mutatnia a 8.2 példában szereplő adatokhoz képest. A talá-

mány szerinti 8.1 példában megfigyelt sokkal nagyobb mértékű stabilizálás azzal magyarázható, hogy a szilárd A poliizocianát-részecskék felületén a C diaminból és B folyékony NCO-biuretialz-poliizocianátból képződött polikarbamid lényegesen erősebb védőhatást biztosít, mint a 8.2 példa szerinti csak diaminból és szilárd A poliizocianátból képződő polikarbamid.

9. példa

B poliizocianát és C vegyület NCO : NH₂ arányának megváltoztatása

A találmányunk szerinti eljárással a 8. példa szerint különböző reakciókeverékeket állítottunk elő, amelyekben a biuretizált B poliizocianát NCO-csoportjainak és a C diamin NH₂-csoportjainak mólarányát 0:2,05 értékek között változtattuk oly módon, hogy az adagolt C diamin (DMDAD) mennyiségét állandó értéken tartottuk, és a biuret-poliizocianát mennyiségét a fenti mólarányoknak megfelelően változtattuk.

B biuret-poliizocianát (adagolt g)	NCO (B) : NH ₂ (C) mólarányok (ekvivalensek)	Duzzadáspontok (°C)
0	0	90
0,09	0,28	95–100
0,17	0,51	105–110
0,26	0,79	125–130
0,33	1,00	130–140
0,43	1,28 (összehasonlítás)	130–140
0,51	1,54	130–140
0,60	1,81	130–140
0,68	2,05	130–140

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a B biuret-poliizocianát növekvő mennyiségének hatására a duzzadáspontok lényegesen növekednek az ekvivalenciapont eléréséig [mólarány NCO (B) : NH₂ (C) = 1 : 1], mivel ebben a tartományban a szilárd A poliizocianát inaktiválásáért felelős polikarbamid mennyisége nő. A szilárd A poliizocianát inaktiválása legkedvezőbbben az ekvivalenciapont [mólarány NCO (B) : NH₂ (C) = 1 : 1] elérésekor következik be, így a B NCO-biuret-poliizocianát mennyiségének növelése a rendszer duzzadáspontját már nem befolyásolja.

10. példa

Poliizocianát stabilizálása polikarbamid-bevonással (a diaminok változtatása)

10.1

A következőkben bemutatásra kerülő reakcióelegyekben az izocianátkomponens (IPDI) mindig ugyanaz, a C aminkomponens viszont variáljuk. Emellett az NCO/NH₂ mólarány (folyékony B diizocianát : alifás C diamin) körülbelül 1. A kísérletek azt mutatták, hogy a felsorolt folyékony B diizocianátból és a megadott C aminokból a szilárd A poliizocianát-részecskék felszínén képződő polikarbamidbevonat (burok) képes savas hidrogénatomokat tartalmazó vegyületekkel szemben a

szilárd poliizocianátokat tökéletesen stabilizálni, így ezek a reakcióelegyek a poliuretán előállításában is alkalmazást nyerhetnek. A keverékek szobahőmérsékleten való több hónapig tartó tárolás esetén sem változnak.

Reakcióelegy:

25 g lineáris polipropilén-glikolétert (PPG-éter) (OH-szám 56)

18 g dimér TDI,

0,68 g IPDI (TT)

x g C diamin (IPDI-re számítva ekvivalens mennyiségben) elegyét

1 órán át szobahőmérsékleten reagáltatjuk, majd a keveréket a következő összetételű oldattal elegyítjük:

25 g lineáris PPG-éter (lásd fentebb)

4,5 g 3,5-dietil-2,4/2,6 (65:35)-diaminotoluol (DE-TA) és 0,5 g ólom-oktoát-oldat (a 8.1 példában leírtak szerint).

Diaminként a következő táblázatban feltüntetett di-vagy poliaminokat (C) alkalmaztuk:

C diamin	Mennyiség x(g)	Rendszer duzzadáspontja (°C)
etilén-diamin	0,18	110
dietilén-triamin	0,29	120
2,5-diamino-2,5-dimetil-hexán	0,4	110
Izoforon-diamin	0,98	125
DMDAD	0,64	125

A reakcióelegy megkeményedése a duzzadáspont felett következik be, így nagy elaszticitású poliuretánformatesteket nyerhetünk a következő mechanikai jellemzőkkel:

Keményység (Shore A)	90–92
Húzószilárdság (MPa)	8,9–10
Szakítási nyúlás (%)	200–240
Továbbszakítási szilárdság (kN/m)	14–18
Rugalmasság	53–55

11. példa

Ebben a példában IPDI helyett trimér hexándiizocianátot (NCO-tartalom 21,6%) alkalmazunk különböző C di- vagy poliaminokkal kombinálva. Az előállított reakcióelegyekre vonatkozó vizsgálati eredményeket az alábbi táblázatban mutatjuk be:

Reakcióelegy:

15 g lineáris PPG-éter (OH-szám 56)

9,0 g dimér 2,4-TDI (TT)

1,3 g trimér 1,6-diizocianátot-hexán (HDI trimér)

x g C amin

50 g aromás aminopoliéter (AAPE), NH-szám 48,4

0,5 g ólomoktoát-oldat mosóbenzinben

C amin	x mennyisége (g)	Rendszer duzzadáspontja (°C)
etilén-diamin	0,18	80
dietilén-triamin	0,28	95
2,5-diamino-2,5-dimetil-hexán	0,40	100
IPDA	0,48	90
DMDAD	0,69	95

A fenti összetevőkből nyert, szobahőmérsékleten jól eldolgozható, folyékony egykomponensű reaktív PU-rendszereket vákuumban történő rövid gáztalanítás után választóanyaggal ellátott formában 110–120 °C hőmérsékletre melegítjük, így 1–2 óra elteltével nagy rugalmasságú PU-elasztomereket kapunk a következőkben megadott mechanikai tulajdonságokkal. Lát-hatjuk, hogy a mechanikai értékek szintjét a stabilizálás módja gyakorlatilag nem befolyásolja.

Keményység (Shore A)	92
Húzószilárdság (Mpa)	18,5
Szakítási nyúlás	420
Továbbszakítási szilárdság (kN/m)	39,2
Rugalmasság	60

12. példa

(Szilárd poliizocianát stabilizálása poliaddukt-burkolással)

9 g dimér TDI (TT) 15 g lineáris polipropilén-glikol-éterben (Ms 2000) készített szuszpenziójához 1,12 g biuretizált hexándiizocianátot (N) adunk. Rövid idő után keverés mellett az alábbiakban felsorolásra kerülő vegyületeket adagoljuk a táblázatban megadott mennyiségekben. Végül 50 g 48,4 NH-számú lineáris aromás aminopoliéter (AAPE) adunk a rendszerhez. Egy óra elteltével meghatározzuk a rendszer duzzadáspontját.

C vegyület	Mennyiség (g)	Duzzadáspont (°C)
1,2-dimetil-tetra-hidropirimidin	0,3	100
1,5-diazabiciklo(4,3,0)non-5-én	0,32	110
tetrametil-guanidin	0,3	100
hidrazinhidrát	0,2	70
-szemikarbazidpropion-savhidrazid (H ₂ N-NH-CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-NH ₂)	0,45	70

13. példa

Egykomponensű reaktív PU-rendszerek tárolási stabilitásának (duzzadáspontjának) befolyásolása szabad izocianátok hozzáadásával

13.1 Találmány szerinti eljárás

Az alábbiakban felsorolt kiindulási komponenseket a megadott sorrendben összekeverjük és egy óra elteltével a reaktív PU-keverék duzzadáspontját a tárolási stabilitás mértékeként meghatározzuk.

30 g lineáris PPG-éter, OH-szám 56

22 g dimér TDI (TT)

0,55 g biuretizált HDI (N) (NCO = 21,3%)

0,2 DMDAD

100 g aromás aminopoliéter (AAPE), NH-szám 48,5
0,1 g ólom-oktoát-oldat (lásd 8.1 példa)

A PU-reakciókeverék duzzadáspontja 100 °C.

13.2 Összehasonlító kísérlet (nincs B poliizocianáttal bevonás; a stabilizálást csak szilárd A poliizocianát és alifás diaminok reakciójával végezzük).

A kísérletben az adagolt alifás diamin mennyiségének csekély mértékű megváltoztatásával a 13.1 kísérlethez hasonlítható duzzadáspontot állítottunk be:

30 g PPG-éter, OH-szám 56

22 g dimér TDI (TT)

0,3 g diamin (DMDAD)

100 g aromás aminopoliéter (AAPE), NH-szám 48,4
0,1 g ólom-oktoát-oldat (lásd 8.1 példa)

A rendszer duzzadáspontja 103 °C.

Amennyiben a 13.1 és 13.2 eljárás szerint előállított egykomponensű reaktív rendszerekhez pótlólagosan szabad izocianátokat (2,4-TDI) adagolunk, akkor az alábbi mennyiségek adagolása esetén a duzzadáspontok a következőképpen változnak meg:

Eljárás	150 g egykomponensű keverékhez adagolt 2,4-TDI mennyiség (g-ban)				
	0	0,2	0,3	0,4	0,6
13.1 példa szerint (találmányunk szerint)	100 °C	95 °C	90 °C	80 °C	85 °C
13.2 példa szerint	103 °C	60 °C	50 °C	nem tárolható	

Míg a találmányunk szerinti 13.1 példa alapján előállított egykomponensű reaktívrendszer 150 g keverékre számított 0,6 g 2,4-TDI hozzáadása után is tárolható és a duzzadáspont is csak kis mértékben változik, addig a 13.2 példa szerint nyert reaktív keverék tulajdonságai már 0,3 g TDI adagolásával is jelentősen megváltoz-

nak. Ez az 50 °C duzzadáspontú keverék nem tárolható, és néhány nap elteltével már nem használható fel.

14. példa

5 Egykomponensű rendszer módosítása szabad izocianát utólagos adagolásával (előzetes láncmeghosszabbító-reakciók egykomponensű rendszerekben)

14.1 Találmányunk szerinti eljárás

30 g lineáris polipropilén-glikoléter (OH-szám 56)

10 15 g dimér TDI-ben (TT) készített szuszpenzióhoz 0,64 g biuretizált poliizocianátot (N) (NCO: 21,3%), majd rövid idő elteltével 0,4 g DMDAD diamint adagolunk. Ezt követően 100 g aromás poliétert (NH-szám 41,5 móltömeg körülbelül 2000) és 0,1 g ólom(II)-2-etil-hexanoát 57%-os mosóbenezines oldatát adjuk a rendszerhez. A viszkozitás szobahőmérsékleten 10 000–12 000 mPa. Ezután az aminopoliéterek nagyobb molekulatömegű aminopoliéterekké történő átalakítása érdekében az aminopoliéterek előzetes kívánt láncmeghosszabbító-reakciójának kivitelezése céljából 3,6 g 2,4-TDI-t adunk a reakciókeverékhez. Lassú besűrűsödés tapasztalható (a szabad TDI és az aminopoliéter reakciója következtében) és néhány óra elteltével pasztajjellegű, pasztikus, magas viszkozitású rendszert nyerünk. A massa szobahőmérsékleten tárolható és a kívánt időpontban hő hatására 110–130 °C hőmérsékleten nagy rugalmasságú uretán anyaggá hálósítható.

14.2 Összehasonlító kísérlet

Az egyes komponensek adagolása a 14.1 példában leírt sorrendben történik; a különbség abban van, hogy nem használunk biuret-poliizocianátot (N-et). 3,6 g 2,4-TDI hozzáadása után itt a magas viszkozitású előadduktum nyerhető, ez azonban szobahőmérsékleten nem tárolható. Körülbelül egy nap leforgása alatt a massa úgy besűrűsödött, hogy a szokásos körülmények között végzett további feldolgozás már lehetetlen.

15. példa

40 A reaktív poliuretán-rendszerek duzzadáspontjának jelentősége terjedelmes formatestekben

15.1 A találmány szerinti példa

90 g dimér TDI-t (TT) 100 g lineáris polipropilén-glikol-éterben (molekulatömeg 2000) diszpergálunk és 1,2 g biuretizált HDI-hoz (N) keverjük. Harminc perc elteltével 0,8 g DMDAD diamint, 500 g aromás poliéter (AAPE) (NH-szám = 48,4) és 0,5 g ólom-oktoát-oldat (lásd 8.1 példa) keverékét adagoljuk. A reaktív PU-keverék szobahőmérsékleten tárolható. Duzzadáspontja 100 °C.

50 A reakciókeverékkel egy 1 liter űrtartalmú 10 cm magasságú, 12 cm átmérőjű fémdobozt színültig töltünk, majd 120 °C belső hőmérsékletű szárítószekrényben tartjuk. A reakciókeverék kikeményedése az emelkedő hőmérséklet hatására kívülről befelé történ-

55 nik.
A reakciókeverék lassú felmelegedése folyamán adott időben próbát veszünk a kikeményedő reakció-massa belső, még folyékony részéből és ebből a próbából a mindenkor duzzadáspontokat egyenként meghatározzuk (lásd a következő táblázat adatait).

Idő (óra)	A folyékony mag hőmérséklete (°C)	Duzzadáspont (°C)
0	szobahőmérséklet	100
1/2	40	105
1	60	100
2	75	105
4	85	105

A táblázat adataiból látható, hogy a találmány szerinti keverék duzzadáspontja a kikeményedési fázisban gyakorlatilag nem változik. 6–8 óra alatt a reakciókeverék tökéletesen kikeményedik, és a próbatest külső felülete a kikeményedés után ép és sima, a keresztmetszetében pedig egyenletes szerkezetet mutat.

15.2 Összehasonlító kísérlet

A poliizocianátok előzetes bevonásához használt fenti reakciókeveréket biuretizált HDI (N) hozzáadása nélkül használtuk fel. Ebben az esetben a DMDAD diamino és az izocianát-csoportok reakciója következtében alakul ki polimérbevonat a szilárd poliizocianát (TT) felszínén.

A reaktív rendszer duzzadáspontja 90 °C. A formatesteknek az előbb említett módon való elkészítésekor és kimelegítésekor a folyékony magból vett minták duzzadáspontjai az alábbi értékeket mutatták:

Idő (óra)	A folyékony mag hőmérséklete (°C)	Duzzadási pont (°C)
0	szobahőmérséklet	90
1/2	40	95
1	60	110
2	75	125

A reakciókeverék duzzadáspontja – mint a táblázat adataiból látható – a peremzónák kialakulása folyamán jelentősen változik. A kikeményedés folyamán a reakciókeverékben még szabad állapotban lévő alifás diamino a szilárd poliizocianáttal újabb reakcióba lép, így lassan emelkedő hőmérséklet hatására a duzzadáspont fokozatos emelkedése észlelhető. A minta belső magja a külső kikeményedés után még hosszú ideig folyékony állapotban marad. A hőmérséklet további emelkedésekor a még meg nem szilárdult folyékony anyag termikus kitágulása folytán a már megszilárdult külső kéreg egyes gyenge pontjai felpattannak, így ezeken a folyékony anyag kifolyik. A hőmérséklet további emelkedésekor lassanként bekövetkezik a kikeményedés, a kapott formatesten feszülési beszakadások láthatók és a felszín teljesen behegesedett.

16. példa

16.1 Polimérrel burkolt poliizocianát előállítása 200 g finomszemcsés, átlagban mintegy 10 µm részecskeméretű 3,3'-diizocianato-4,4'-dimetil-N,N'-difenil-karbamid (TDIH) 1400 ml hexánban készített

szuszpenziójához szobahőmérsékleten keverés mellett 3 mól 2,4-toluilendiizocianáttól és 1 mól trimetilolpropánból (NCO-tartalom = 17,5%) nyert NCO-előpolimér 46,2 g-jának 92 g etilglikoléteracetátban készült oldatát adagoljuk lassú ütemben.

5 perc erőteljes keverés után az adagolt NCO-előpolimér a (szilárd) TDIH-ra kicsapódik. Az így bevont TDIH-hoz keverés mellett 19,04 g DMDAD diamino 100 ml hexánban készített oldatát csepegtetjük és a reakcióelegyet négy órán át 40 °C-on keverjük. Az ilyen módon nyert (idegen) polikarbamid-bevonattal védett TDIH-t a reakcióelegyből kiszűrjük, mossuk, majd szárítjuk.

16.2 Reaktív PU-rendszer alifás poliéterdiaminok felhasználásával

16.2.1 A diamino előzetes láncmehosszabbítása (nem a találmány szerint)

20 Alifás amino-csoportokat tartalmazó polioxipropilénéterdiamino (molekulatömeg 2000 „Jefamine”[®], D-2000, Texaco cég gyártmánya) 100 résznyi mennyiségéhez 4,44 rész 1-izocianato-3-izocianátometil-3,5,5-trimetilciklohexánt (IPDI) adagolunk erős keverés mellett. Egy órán át tartó, 90 °C-on végzett gáztalanítás után már egy nagyobb, 3777 átlagmolekula-tömegű polioxipropilénéterdiamint nyerünk, amelynek viszkozitása 22 °C-on 26 000 mPa·mp.

16.2.2 Reaktív PU-keverék (a találmány szerint)

30 Az előző példa szerint előállított nagyobb molekulatömegű polioxipropilénéterdiaminhoz 15 rész 2,4,2,6-(65/35)-diamino-3,5-dietiltoluolt (DETA) adagolunk, majd ebben a keverékben 55 rész, a fentebb leírt módszerrel (16.1 példa) stabilizált (idegen) polimérrel burkolt diizocianátot szuszpendálunk. 50 °C-on végzett gáztalanítás után 50 °C-on jól tárolható szuszpenziót nyerünk, amelynek viszkozitása 22 °C-on 300 000 mPa·mp. A reaktív PU-keverék szobahőmérsékleten tárolható. A reaktív PU-rendszer duzzadáspontja 92 °C. A reaktív-PU-szuszpénzió kikeményítésével előállított elasztomér-minta szilárdsága 62 ° Shore D volt.

35 16.3 A reaktív PU-keverék alkalmazása aktív ragasztóanyagként

45 A szobahőmérsékleten stabil, magasabb hőmérsékleten gyorsan megkötő, hőre keményedő massa reaktív polikarbamid-ragasztóanyagként használható fel. Ez az anyag szobahőmérsékleten jól tárolható. Viszonylag alacsony kikeményítési hőmérsékleten spontán növekszik a viszkozitása, miközben gyorsan átkeményedik, jobb ragasztótulajdonságokat mutat, és végül az adhéziós tulajdonságai is kedvezőbbek.

50 16.3.1 Vizsgálati előírás a ragasztások nyírósilárdságának megállapítására

55 A vizsgálatokat 20 mm×40 mm×4 mm (SMC) méretű, 30% üvegszállal megerősített poliésztergyanta csíkokon és 20 mm×40 mm×2 mm nagyságú vaslemezen végezzük. A vaslemezeket a ragasztóanyag felvitele előtt 280 szemcsefinomságú dörzspapírral könnyedén átsziszoljuk.

60 A csíkokat 120 °C-on előmelegítjük. A ragasztó-

anyagot 0,2 mm vastag rétegben felvisszük a csíkokra, majd két csíkot úgy illesztünk össze, hogy azok 10×20 mm felületen átlapolják egymást. Ezeket a mintatesteket az alábbiakban megadott ideig 120 °C-on tároljuk. Közvetlenül ezután végezzük el a nyírószilárdság manuális meghatározását 1N/mm² értéken, anélkül, hogy a ragasztott lemezeket elválasztanánk, így biztosítva a munkatest alkalmasságát a további vizsgálatokhoz. Szobahőmérsékleten történő újabb egyórás tárolás után a nyírószilárdságot az 53 283 DIN szerint meghatározzuk 100 mm percenkénti orsóelőtolást alkalmazva.

16.3.2 Mérési eredmények

Az üvegszállal megerősített poliésztergyantákon, illetve a vaslemezekre a ragasztásra vonatkozó adatokat a táblázatban foglaltuk össze. A nyírószilárdsági értékeket 120 °C-on legelőbb 15 perc után vizsgáljuk (lásd 1. oszlop), illetve a ragasztás egy órán át tartó szobahőmérsékleten történő tárolása után (lásd táblázat további oszlopait).

Táblázat

Példa szerinti ragasztókeverék	Nyírószilárdság (N/mm ² 120 °C-on 15 perc után)		Nyírószilárdságot (N/mm ² 120 °C-on 15 perc után)	
	azonnal (forró kézi próbával vizsgálva)		és tárolás után (1 órán át szobahőmérsékleten)	
	SMC	vas	SMC	vas
16	1	1	9,5	15,0

17. példa

Polimérrel bevont poliizocianátok felhasználása egykomponensű poliuretán-elasztomerek előállítására

2000 g 2000 molekulatömegű lineáris polipropilén-glikolért 111 g IPDI-ben oldunk fel. 40 órán át 130 °C-on tartva a hőmérsékletet keverünk, majd gáz-talanítunk, 4222 molekulatömegű szobahőmérsékleten 3100 mPa.mg viszkozitását láncmeghosszabbított poli-éterdiolt kapunk.

A fenti diol 100 g-ját 14,8 g dimerizált TDI-ben (TT) szuszpendáljuk, majd 1,59 g biuretizált HDI-t (N) adunk hozzá. Öt percig tartó erőteljes keverés után az adagolt biuretpolizocianát a szilárd diizocianátra bevonatot képezve lecsapódik.

A reakcióelegyhez 0,43 g dietilenglikolt adunk és 30 percen át szobahőmérsékleten tovább keverjük. Ezután 2,5 g 2,4,6-(65/35)-diamino-3,5-dietil-toluol izomérkeveréket (DETA) és 0,2 g ólomoktoát oldatot (lásd 8.1 példát) adunk hozzá, majd az elegyet 40 °C-on egy órán át gáz-talanítjuk. 40 °C-ig jól tárolható, 20 °C-on 7000 mPa.mg viszkozitását, 64 °C duzzadáspontú szuszpenziót kaptunk. Kikeményedés és 120 °C-on történő két óráig tartó melegítés után áttetsző elasztomért nyerünk az alábbi mechanikai tulajdonságokkal:

Húzószilárdság (MPa)	4,5	53 504 DIN
Szakítási nyúlás (%)	200	53 : 504 DIN
Továbbszakítási szilárdság (kN/m)	8	53 515 DIN
Shore-keménység	62	53 505 DIN
Elaszticitás	34	53 512 DIN

18. példa

Aromás és alifás aminopoliéter-bázisú poliuretán-karbamid-elasztomerek előállítására

A német szövetségi köztársaságbeli 2948 419 számú közrebocsátási iratban ismertetett eljárás szerint polioxipropilénéterdiolból (molekulatömeg 2000) és toluilén-2,4-izocianáttól (mólarány 1 : 2) előállított 48,4 aminoszámmú és 2334 molekulatömegű aromás aminopoliéter 100 résznyi mennyiségét 2,0 rész (N) biuret-poliizocianátban (NCO=21,5%) emulgeáljuk. Az így nyert emulzióban 26,3 rész dimér TDI-t (TT) szuszpendálunk, miközben a biuretpolizocianát (N) cseppecskék a szilárd finomeloszlású dimér TDI-re felületi burkot képezve lecsapódnak. Ezután 1,2 rész 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexilmetánt (DMDAD) adunk a reakcióelegyhez és a polikarbamidpolimér-bevonás érdekében 2 órán át 40 °C-on keverjük a reakcióelegyet. Végül 100 rész 2000 molekulatömegű polioxipropilénéterdiamin (Jeffamine^R D-2000, Texaco cég terméke, alifás-amino-végcsoportokkal) és 5,55 rész izoforon-diizocianát reakciójával nyert alifás aminopoliéter 100 résznyi mennyiségét adagoljuk a rendszerhez.

50 °C-ig jól tárolható, 86 °C duzzadáspontú, 22 °C-on 20 000 mPa.mg viszkozitását, egykomponensű öntőkeveréket kaptunk. Kikeményedés és 120 °C-on történő 8 órán át tartó hőkezelés után magas értékű elasztomért nyerünk a következő mechanikai tulajdonságokkal:

Húzószilárdság (MPa)	12	53 504 DIN
Szakítási nyúlás (%)	600	53 504 DIN
Továbbszakítási szilárdság (kN/m)	29	53 515 DIN
Shore-keménység A	77	53 505 DIN
Rugalmasság (%)	42	53 512 DIN

19. példa

A bevonatot képező idegen polimer mennyiségének hatása a duzzadási hőmérsékletre

19.1 Találmány szerinti eljárás

Az alábbi összetételű reakcióelegyben a finomeloszlású, szilárd, dimér toluiléndiizocianátra lecsapódott idegen polimér mennyiségét változtattuk az alifás poliizocianát (N) és az alifás diamin (DMDAD) mennyiségeinek a megadott módon történő változtatása révén. A polimérburkolatot adó két komponens NCO:NH₂ arányát körülbelül 1,1 értéken tartottuk, ami azt jelentette, hogy az izocianátot kis feleslegben alkalmaztuk.

Reakcióelegy:

- 15 g 2000 molekulatömegű, lineáris polipropilén-glikoléter
 9 g dimér TDI (TT)
 x g biuretizált HDI (N)
 y g diamin (DMDAD)
 50 g aromás aminopoliéter (AAPE, NH-szám: 48,4)
 0,05 g Ólom-oktoát-oldat mosóbenzinben (lásd 8.1 példa)

A reaktív PU-rendszerekben a következő duzzadáspontokat kaptuk (1 óra elteltével mérve).

A polimérbevonathoz felhasznált reakciókomponensek

x (g) biuretizált HDI (N)	y (g) diamin (DMDAD)	Duzzadáspont (°C)
0,1	0,05	70
0,18	0,10	95
0,27	0,15	135
0,35	0,20	140
0,52	0,30	140
0,85	0,50	142

Mint a táblázat adataiból látható, a két komponens (N/DMDAD) kis mennyiségeinek hatására a reaktív keverékek már kielégítő tárolási stabilitást mutatnak szobahőmérsékleten a polimérbevonat következtében (duzzadáspont kb. 70–95 °C). A két komponens – meghatározott határkoncentráció felett – gyakorlatilag már nem befolyásolja a reakciókeverékek duzzadáspontját, a képződött bevonat a gyakorlatban elégségesnek bizonyul a stabilizálás biztosítására.

19.2 Összehasonlító kísérlet (idegen polimérbevonat nélkül)

Az összehasonlító kísérletben a technika állásának megfelelő olyan hasonló reaktívrendszerek duzzadáspontját vizsgáltuk, amelyekben a finomeloszlású szilárd diizocianát (TDI) bevonását nem valósítottuk meg, hanem a technika állásának megfelelően a szilárd dimér diizocianát (TT) felszínén a polikarbamidképzést az adagolt diaminnal (DMDAD) közvetlenül valósítottuk meg. A reakciókeveréket a 19.1 példa szerint állítjuk elő, azonban nem adunk a keverékhez x mennyiségű biuretizált HDI-t (N), azaz a bevonó idegen poliizocianátot. Az eredményeket az alábbi táblázatban szemléltetjük:

y g/diamin DMDAD	Duzzadáspont (°C)
0	kb. 15 perc után sűrűsödik
0,05	kb. 1 óra után sűrűsödik 50
0,1	65
0,15	75
0,20	90
0,30	100
0,50	130

A táblázat adataiból világosan látszik, hogy a deaktiváló hatás az alifás diaminok mennyiségének növelésével arányosan növekszik. A tárolási stabilitás tehát egyenesen arányos az adagolt diamin mennyiségével.

5

20. példa

- 100 g dimér toluiléndiizocianát (TT) 100 g hexánban készített szuszpenziójához 7,8 g biuretizált HDI (N) 5 g toluolban készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet fél órán át utánkeverjük, majd 4,5 g alifás diamint (DMDAD) adagolunk a rendszerhez. Egy óra elteltével a terméket leszívjuk. 108,5 g biuretizált HDI-val bevont finomeloszlású TT-t kaptunk.

- 15 A fent nyert, poliizocianáttal bevont termék 36 g-ját adipinavból és etilén-glikolból előállított lineáris poliszterdiol (molekulatömeg 2000) olvadékába keverjük 50–60 °C hőmérsékleten. Ezt követően 0,4 g UL-29-et Fa. Witco [USA] készítménye: kéntartalmú ón-katalizátor) adagolunk. Ezután az olvadékot hagyjuk kihűlni.

- 20 A fenti olvadékot megfelelő őrlés után granulátummá formázhatjuk. A szobahőmérsékleten tárolható reaktív keverék tetszőleges időpontban ismét felolvasztható, alkalmas formába önthető és 120–130 °C hőmérsékleten hirtelen hőhatásra kikeményíthető. A kikeményedés után magas rugalmasságú poliuretánt nyerünk a következő mechanikai tulajdonságokkal:

- | | |
|-----------------------------------|------|
| Keményesség (Shore A) | 82 |
| Húzószilárdság (MPa) | 36,5 |
| Szakítási nyúlás (%) | 780 |
| Továbbszakítási szilárdság (kN/m) | 52 |
| Rugalmasság (%) | 58 |

21. példa

- 35 21.1 Poliizocianáttal bevont MDI-dimér
 20 g alacsony molekulatömegű, dimér 4,4'-diizocianáto-difenil-metán (előállítás a 72 898 számú publikált európai szabadalmi leírás szerint MDI teljes dime-rizálásával történik) 50 g diizopropil-éterben készített szuszpenziójához keverés mellett 1,6-diizocianátohe-xánt (N) adagolunk. Egy óra elteltével a szilárd terméket leszűrjük. 21,5% bevont poliizocianát port kapunk 17,85% NCO-tartalommal.

- 21.2 Polimérrel bevont MDI-dimér
 45 0,15 g DMDAD 100 g aromás poliéteraminban készített oldatához (lásd 1.4.2 példa) 20 g poliizocianáttal bevont MDI-dimért (21.1) adunk, majd az elegyet keveréssel homogenizáljuk. Egy óra elteltével a szuszpenzió duzzadáspontja 95 °C volt. A reaktív keverék szobahőmérsékleten tárolható, azonban 120–130 °C hőmérsékleten rövid idő alatt magas rugalmasságú poliuretán-elasztomérré keményedik ki.

22. példa

- 55 17,4 g dimér toluiléndiizocianát 100 g 2000 molekulatömegű polioxipropilén-éterdiolban készített szuszpenziójához 1,0 g biuretizált hexándiizocianátot (Bayer AG. Desmodur[®]-N márkanéven forgalmazott terméke) keverünk. Körülbelül 30 perc elteltével
 60 0,16 g etilén-glikolt adagolunk. A keverékhez további

harminc perc elteltével 5,0 ólomoktoátot adunk. A reakcióelegy viszkozitása szobahőmérsékleten nem változik. Jelentős viszkozitásnövekedés (besűrűsödés a dimér TDI és az aromás amin reakciójával bekövetkező polikarbamidképződés miatt) csak magasabb hőmérsékleten, például 75 °C-on következik be. A duzzadáspont Kofler-padon meghatározva 70 °C-nak adódott.

A 0,16 g etilén-glikol helyett 0,28 g dietilén-glikolt alkalmazva a fentiekkel egyébként azonos körülmények között 60–65 °C duzzadáspontú reakcióelegyet kaptunk, ez azt jelenti, hogy ez a keverék is tárolható szobahőmérsékleten.

23. példa

23.1 Uretánnal módosított polioldallátása

670 g 1000 molekulatömegű polioxipropilén-terdiol (1,34 OH-ekvivalens), 300 g 450 molekulatömegű polioxipropilén-tertriol (2,00 OH-ekvivalens), 30 g etilén-glikol (0,968 OH-ekvivalens) és 0,5 g ólom(II)-bisz-etilhexanoát (24% ólom) keverékébe szobahőmérsékleten 154 g dimér toluilén-2,4-diizocianátot (TT) (0,885 NCO-ekvivalens) szuszpendálunk, majd a szuszpenziót keverés mellett 120 °C-ra melegítjük. Eközben a dimér toluilén-2,4-diizocianát oldatba megy és néhány perc alatt elreagál a poliold-keverékkel (ellenőrzés: IR-spektrummal, viszkozitás-növekedés mérésével). Két órán át tartó 90 °C-on végzett gáztalanítás után enyhén áttetsző, láncmehosszabbított poliold-keveréket kapunk, viszkozitása 22 °C-on 35 000 mPa·mp, 70 °C-on 500 mPa·mp volt.

[Dimér toluilén-diizocianát helyett alkalmazható 110,6 g (0,885 NCO-ekvivalens) 4,4'-diizocianátó-difenilmetán (MDI) is].

23.2 Toluilén-2,4-diizocianát (TT) biuretizált hexándiizocianátból és 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metánból képzett polimerrel végzett bevonása

A fentebb nyert uretán-módosított polioldban 68,4 g (3,39 NCO-ekvivalens) dimér toluilén-2,4-diizocianátot (TT) szuszpendálunk, majd 15 perc elteltével a szuszpenzióba 17,3 g (0,087 NCO-ekvivalens) biuretizált hexametiléndiizocianátot (Bayer AG. Desmodur^R N 3200 márkanevű terméke) emulgeálunk. Az emulgeált Desmodur N a szuszpendált szilárd toluilén-2,4-diizocianát részecskékre lecsapódik. Szobahőmérsékleten 10 perc keverés után 10,0 g (0,084 NH₂-ekvivalens) 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexilmetánt (BASF Laromin C márkanevű terméke) adagolunk állandó keverés mellett. További 30 percig keverjük a reakcióelegyet szobahőmérsékleten, majd 1 órán át 50 °C-on gáztalanítunk. Szobahőmérsékleten jól tárolható egykomponensű PU-ragasztómasszát kapunk 23 °C hőmérsékleten, mert viszkozitása 100 000 mPa·mp.

100–130 °C-on a reakcióelegy gyors ütemben szívos, rugalmas, kemény poliuretánná keményedik ki.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás finomszemcsés, polimérrel burkolt, késleltetett reaktivitású poliizocianátok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

A) szilárd, 0,5–200 µm szemcseméretű, 38 °C és 180 °C közötti olvadáspontú poliizocianátot,

B) A)-tól eltérő összetételű, 2-nél több NCO-csoportot tartalmazó, előnyösen folyékony, olaj- vagy gyan-taszerű poliizocianáttal

– A) összetevő 100 tömegrészére számítva 0,05–50 tömegrész B) összetevővel –

C) adott esetben B)-t közömbös, 4-nél kisebb dielektromos állandójú szerves oldószerben, amelyben A) oldhatatlan, előnyösen alifás szénhidrogénben, dialkiléterben, lágyszóban, nagyobb móltömegű aromás poliaminban vagy nagyobb móltömegű polioldban vagy a felsoroltak egyikeiben oldunk vagy diszpergálunk

70 °C alatti hőmérsékleten, de legalább az A) olvadáspontja alatti hőmérsékleten összekeverünk és – miután az A) összetevő a B) összetevőt ad – vagy abszorbeálta – a felületükön B)-vel módosított szilárd poliizocianát-részecskéket

D) izocianátokkal szemben reaktív, 32–6000 móltömegű, alifás (vagy cikloalifás) di- vagy poliamin, hidrazin- vagy hidrazin-származék, –CONHNH₂ végcsoportot tartalmazó egy- vagy több funkciós vegyület, nyílt láncú, mono- vagy biciklusos amin vagy guanidin,

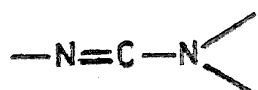
62–399 móltömegű di- és/vagy triol, egyéb, NCO-val szemben reaktív vegyület vagy a felsoroltak egyike

0,5–1,0 ekvivalensével – 1 ekvivalens NCO-csoportra vonatkoztatva –, előnyösen ekvivalens mennyiségével a szilárd A) poliizocianát-mag körül B)-ből és D)-ből álló polimerburkot képezve reagáltatjuk.

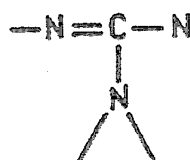
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy B) poliizocianátokként alifás vagy cikloalifás di- és/vagy többfunkciós poliizocianátokat vagy polioldokkal átalakított poliizocianátokat vagy nagyobb molekulatömegű polihidroxil-vegyületekből képzett NCO-előpolimereket alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a burkoláshoz 100 tömegrész A) poliizocianátra 0,2–25 tömegrész B) poliizocianátot alkalmazunk.

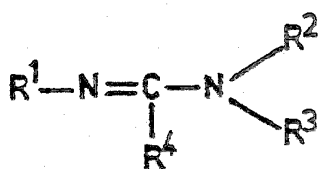
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az A) jelű poliizocianátokként dimér vagy trimér diizocianátokat vagy karbamiddiizocianátokat, előnyösen aromás poliizocianátokat alkalmazunk.



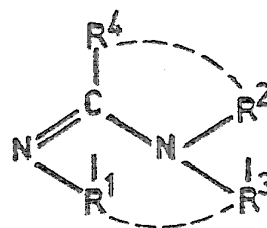
(I)



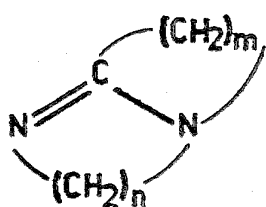
(II)



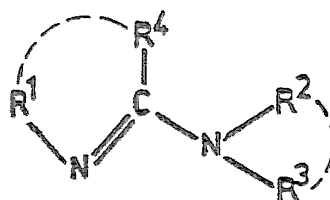
(III)



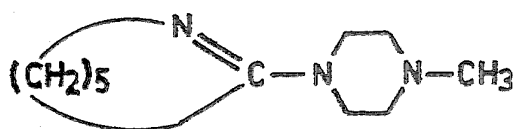
(IV)



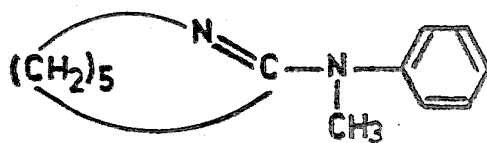
(IVa)



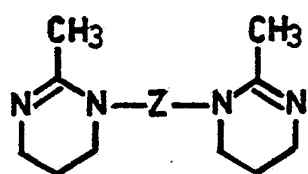
(V)

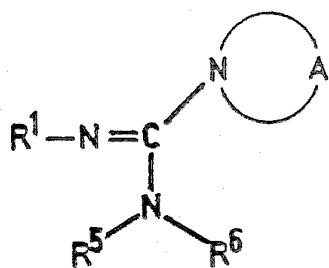


(Va)

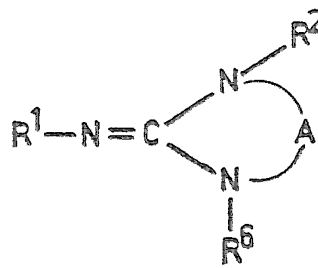


(Vb)

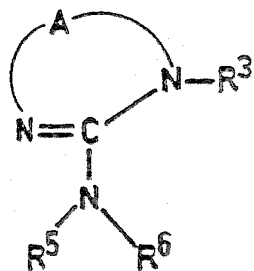




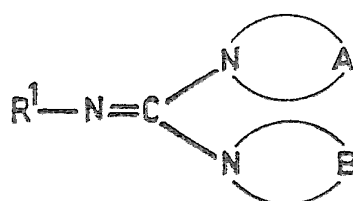
(VIII-a)



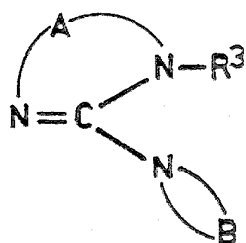
(VIII-b)



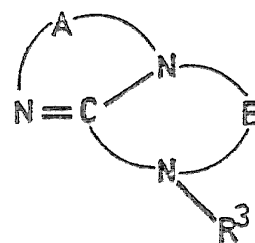
(VIII-c)



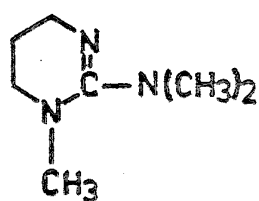
(VIII-d)



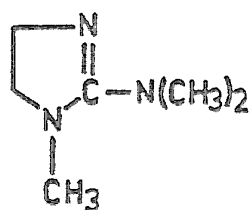
(VIII-e)



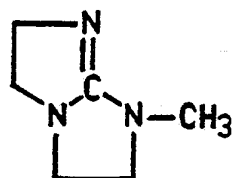
(VIII-f)



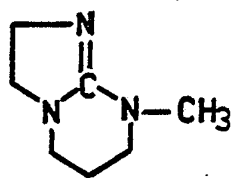
(IX)



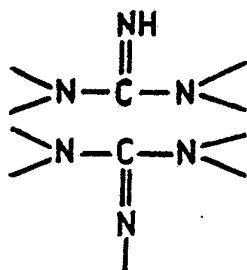
(X)



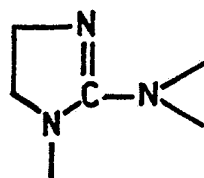
(XI)



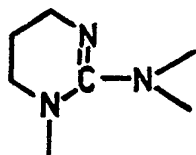
(XII)



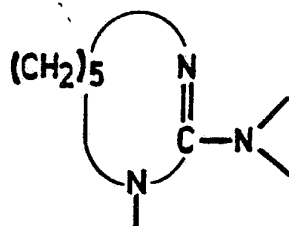
(a)



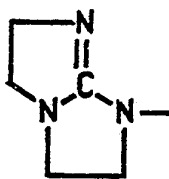
(b)



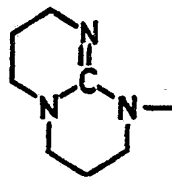
(c)



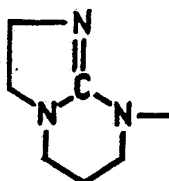
(d)



(e)



(f)



(g)