



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 608

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 09 82
(21) (PV 6515-82)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 9/00

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu

CHABAROVÁ JEVGENIE VIKTOROVNA, FEDJUKIN DMITRIJ LVOVIČ, DONCOV ANATOLIJ
ANDREJEVIČ, JURCEVA JELENA SEMENOVNA, LJUBČANSKÁ LIA IZRAJLEVNA,
SACHAROVA MARINA ALEKSANDROVNA, SOLDATOVÁ LJUBOV VASILJEVNA, MOSKVA (SSSR)
VILÍM OTAKAR ing. CSc., SVOBODA PAVEL ing., SMĚLÝ ZDENĚK ing. CSc.,
BOBOVSKÝ JAROSLAV ing., ŠLESINGEROVÁ MARIE ing., VANĚK PAVEL ing.,
MOJŽÍŠ MIROSLAV ing., ŠMATLOVÁ TAĀANA ing., GOTTWALDOV (ČSSR)

(54) Vstřikovací kompozice pro výrobu pryže na bázi oligodiendiizokyanátů

Oligomerní vstřikovací kompozice na bázi oligodiendiizokyanátů připravitelné z monomerních diizokyanátů a alifatických oligodiendiolů při sumárním molárním poměru izokyanátových skupin oligodiendiizokyanátů k hydroxy skupinám alifatických diolů 1 : 1. Kompozice obsahují hmotnostně na 200 dílů oligodiendiizokyanátu 2,06 až 4,28 dílu alifatického diolu, 5 až 40 dílů oligomeru esteru kyseliny metakrylové a 0,2 až 2,3 dílu peroxidu.

Produkty tohoto složení se vyznačují dobrými fyzikálně mechanickými vlastnostmi a vysokou bezpečností při směšování složek, což umožňuje jejich použití k výrobě pryžových dílců a to i dílců rozměrných a tvarově složitých.

Vynález se týká oligomerní vstřikovací kompozice pro výrobu pryže na bázi oligodiendiizokyanátů vzniklých z monomerních diizokyanátů a oligodiendiolu o molekulové hmotnosti 1700 - 4000 s alifatickým diolem.

Jsou známé kompozice na základě oligodiendiolu a diizokyanátu, ve kterých chemické ztužení probíhá vhodnou kombinací diolů a triolů.

Produkty síťování těchto kompozic jsou charakteristické relativně nízkými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi, malou tepelnou odolností, vysokou trvalou deformací, postačujícím dynamickým namáháním v režimu mnohonásobného protažení jen při malém ne více než 50 % protažení.

Značně vysokou pevnost mají vulkanizáty analogických kompozic, ve kterých se jako tužidlo používají primární aminy, např. metylen-bis-(o-chloranilin). Zvýšení pevnosti je zde doprovázeno výrazným zvýšením tvrdosti pryže a to značně omezuje oblast praktického využití a nevylučuje jiné dříve uvedené nedostatky vulkanizátů ztužovaných systémem diol-triol.

Jsou známé rovněž kompozice na základě oligodiendiizokyanátů, tvrzených aminy, které obsahují menší množství (2,0-4,5 hmotnostních dílů na 100 dílů oligodiendiizokyanátu) difunkčních oligomerů esterů dikarbonových kyselin s di- až penta-funkčními hydroxylovými komponentami (C_2-C_8) a kyseliny akrylové a peroxidu, které zvyšují dynamické vlastnosti, odolnost při mnohonásobném ohybu a protažení vulkanizátů, snižují tvrdost a hysterézní ztráty. Nevýhodou těchto kompozic a jejich vulkanizátů je

velká trvalá deformace v tlaku, nemožnost výroby pryže s tvrdostí menší než 64-67 °Sh, malá bezpečnost ve stadiu směšování komponent (1-7 minut). Další nevýhodou těchto směsí je i nezbytná dvoustupňová vulkanizace, jejíž délka (2-4 hodiny v 1. stupni a 1-4 hodiny ve 2. stupni) podstatně snižuje možnost zvýšení produktivity výroby ve srovnání s tradiční gumárenskou technologií. Jednostupňovým procesem se nepodařilo dosáhnout uspokojivé výsledky.

Dále jsou známé vstřikovací kompozice na základě kapalných butadien a butadienakrylonitrilových kaučuků ukončených karboxylovými skupinami, pro jejichž tvrzení lze používat směs epoxidových pryskyřic a oligomerů esterů dikarbonových kyselin s di- až penta-funkčními hydroxylovými komponentami (C_2-C_8) a kyseliny metakrylové za přítomnosti monomerních nebo oligomerních terciárních aminů a peroxidů.

Pevnost v tahu vulkanizátů získaných z těchto kompozic není větší než 12,0-14,0 MPa, směsi jsou charakterizovány poměrně nízkým prodloužením a nevyhovující odolností proti dynamickému namáhání při deformaci více než 50 %.

Cílem této přihlášky je vytvoření vstřikovacích kompozic, které jsou charakterizovány velkou bezpečností směsi ve stadiu směšování komponent a dosažení požadovaných finálních vlastností vulkanizátů zejména trvalé deformace v tlaku při zvýšených teplotách, vysoké odolnosti proti dynamickému namáhání a vysoké fyzikálně-mechanické hodnoty vulkanizátů.

Bylo zjištěno, že tohoto účelu vynálezu lze docílit použitím směsí oligodiendiizokyanátů připravených z monomerních diizokyanátů a oligodiendiolů, jejich podstatou je, že obsahují oligomery esterů kyseliny metakrylové s 2-8 metakrylovými fragmenty v molekule a alkoholu ze skupiny zahrnující glykol, glycerin, pentaerytrit a trimetylolpropan a organický peroxid při hmotnostním poměru složek:

oligodiendiizokyanát	100 dílů
alifatický diol	2,06-4,28 dílů
oligomer esteru kyseliny akrylové	5-40 dílů
peroxid	0,2-2,3 dílů.

Zvláště výhodných vlastností se u směsí podle tohoto vynálezu dosahuje v případě, že výchozí oligodiendiizokyanát obsahuje na 100 hmotnostních dílů 0,5-5,8 hmotnostních dílů přebytečného monomerního diizokyanátu, přičemž celkový poměr diizokyanátu k oligodiendiolu v gramekvivalentech je 2,05-2,5 a přebytek je kompenzován alifatickým diolem tak, aby celkový poměr NCO/OH byl roven jedné.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady provedení.

Příklad 1 až 5

Na směšovací zařízení, které má ohřívání a vývěvu, se smíchá 100 hmotnostních dílů oligodiendiizokyanátu na základě 2,4-toluendiizokyanátu a oligodiendiolu o mol. hmotnosti 1400-4000 v poměru gramekvivalentů 2:1, 20 hmotnostních dílů směsi trimethylakrylát-(bis-pentaerytrit) adipátu (typ 7-1) a metakryl^{oy}-(bis-etylen-glykol) ftalátu (MDF-I) ve hmotnostním poměru 1:1, 2,06-4,92 hmotnostních dílů 1,4-butandiolu a 0,2 hmotnostních dílů dikumylperoxidu. Receptury směsí, jejich charakteristiky a vlastnosti vulkanizátů jsou uvedeny v tabulce 1. Tabulka uvádí pro porovnání i složení a vlastnosti porovnávací směsi na bázi oligodiendiolů a diizokyanátů, která obsahuje jako prodlužovadlo a síťovací činidlo butandiol a trietanolamin.

Tabulka 1

Receptury a vlastnosti kompozic na bázi oligodiendiizokyanátů o různé molekulové hmotnosti x)

Název komponentů	Dávkování, hmotnostní díly					Porovnávací směs
	číslo příkladu xx)					
	1	2	3	4	5	
Oligodiendiizokyanát na bázi oligodiendiolu, mol. hmotnosti 1450	100	-	-	-	-	-

oligodiendiolu	1700	-	100	-	-	-	-
	2150	-	-	100	-	-	100
	2750	-	-	-	100	-	-
	4000	-	-	-	-	100	-
1,4 butandiol		4,94	4,28	3,5	2,92	2,06	1,75
triethanolamin		-	-	-	-	-	1,93
směs oligoesterů							
kyseliny meta-							
krylové	20	20	20	20	20		-
Dikumylperoxid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		-

Vlastnosti

Bezpečnost směsi při						
t=60°C (min)	30	30	35	40	40	10
Pevnost v tahu, MPa	25	20	18,5	14	13,5	10
Tažnost, %	300	350	380	400	470	450
Průtažnost, %	8	10	7	7	10	10
Tvrdost, Sh A	78	73	73	72	66	74
Elasticita, %	28	34	42	46	52	36
Strukturní pevnost						
N/mm, GOST 262-73	52	46	40	35	32	30
Trvalá deformace v tlaku,						
% E ₂₀ %, 100°C, 24 hod.	44	40	38	23	16	78
Odolnost proti dynam.						
namáhání (tis. cyklů)						
deformace 100%	2	430	880	935	1440	120
50%	665	1440	1440	1440	1440	1440
Pevnost v tahu při						
t=70 °C, MPa	60	53	70	60	60	28
Tažnost při t=70°C, %	160	230	210	165	180	230

x) Podmínky vulkanizace 170 °C x 40 minut

xx) Vzniká za přítomnosti 2,4-toluendiizopyanátu při poměru,
(vyjádřeno v g ekv) 2:1 (2,4-toluendiizokyanát:oligodiendiol).

Příklady 6 - 9

Postupem jako v příkladech 1-5 se připraví kompozice^o obsahu směsi oligomerů esterů kyseliny metakrylové 3, 5, 40 a 50 hmotnostních dílů, ostatní složky jako v příkladech 1 - 5.

Příklady 10 až 11

Stejně jako v příkladech 7-9 se připraví kompozice obdobného složení, pouze místo směsi oligomerů esterů kyseliny metakrylové se použije dimetakryl-(bis-trietylenglykol) ftalát (MGF-9).

Složení a vlastnosti směsí podle příkladů 6 - 11 uvádí tabulka 2.

Tabulka 2

Receptury kompozic a vlastností vulkanizátů na bázi oligodiendiizokyanátu při různých typech a dávkování oligomerů esterů kyseliny metakrylové.

Název komponentů	Dávkování, hmotnostní díly					
	číslo příkladu					
	6	7	8	9	10	11
Oligodiendiizokyanát na bázi oligodiendiolu mol. hm. 2150 a 2,4-toluylen-diizokyanátu (1:2)	100	100	100	100	100	100
1,4-butandiol	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
oligomery (1:1)	3,0	5,0	40	50	-	-
MGF-9	-	-	-	-	10	35
Dikumylperoxid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vlastnosti						
Bezpečnost při $t=60^{\circ}\text{C}$, min.-	50	35	35	50	50	50
Pevnost v tahu, MPa	9,0	12,7	19,7	15,7	10,5	12,5
Tažnost, %	5	5	5	3	5	3
tvrdost, Sh A	59	60	84	88	55	64
Elasticita, %	36	39	35	33	36	38
Trvalá deformace, %, $E_0=20\%$, 100 $^{\circ}\text{C}$, 24 hodin	40	39	37	38	53	50
Odolnost proti dynamickému namáhání (tis.cyklů)						
deformace 100 %	69	150	208	3,8	830	1100

Příklady 12 a 13

Byly připraveny kompozice odpovídající příkladu 3, místo dikumylperoxidu použit oligomerní peroxid kopolymeru butadienu a izoprenu o molekulové hmotnosti 1700 s obsahem aktivního kyslíku 1,85 %.

Složení a vlastnosti kompozic uvádí tabulka 3.

Tabulka 3

Receptury a vlastnosti směsí a vulkanizátů obsahujících oligomerní peroxid.

Název komponentů	Dávkování, hmotnostní díly	
	číslo příkladu	
	12	13
Oligodiendiizokyanát na bázi 2,4-toluendiizokyanátu a oligodiendiolu, molekulová hmotnost oligodiendiolu 2150	100	100
1,4-butandiol	3,5	3,5
oligomery esterů kyseliny metakrylové	20	20
Peroxid kopolymeru butadienu a izoprenu o molekulové hmotnosti 1700	1,5	2,5
Vlastnosti		
Bezpečnost směsi při $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, min.	45	40
Pevnost v tahu, MPa	19,5	21,0
Tažnost, %	385	350
Průtažnost, %	10	5
Elasticita, %	41	46
Trvalá deformace v tlaku, $E_0=20\text{ }%$		
100 $^{\circ}\text{C}$, 24 hodin, %	40	42

Příklad 14

V reakční nádobě (s ohřevem a vývěvou) mícháno 100 hmot-
nostních dílů ^(h.d.) oligodiendiizokyanátu na základě meta-fenylen-
diizokyanátu a oligodiendiolu molekulové hmotnosti 2150 v poměru
g ekvivalentů 2:1, 5) ^(h.d.) směsi trimetakrylát -(bis-pentaerytrit)
adipátu (typ 7-1) a metakryl ^(h.d.) (bis-etylenglykol)ftalátu (MDF-I)
ve hmotnostním poměru ~~4~~:1, 2,33 ^(h.d.) etylenglykolu a 0,5 ^(h.d.) dikumyl-
peroxidu.

Příklad 15 až 18

233 608

Postup a složení odpovídá příkladu 14, do směsi je dodatečně přidáno 0,5 - 6,97 ^{meta-fenylendiizokyanátu} ^{valdní} ^{poměr meta-fenylendiizokyanátu/oligodiendiolu je (2,05-2,6):1.}

Etylenglykol je v množství odpovídajícímu celkovému poměru funkčních skupin NCO/OH, který se rovná 1.

Příklad 19

Postup a složení odpovídá příkladu 16, jako iniciátor radikálových procesů je použit 2,5-dimetyl-2,5-terc-butylperhexin-3.

Složení kompozic a vlastností vulkanizátů, odpovídajících příkladům 14 až 19 jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Receptury a vlastnosti vulkanizátů na bázi oligodiendiizokyanátu při různých poměrech metafenylendiizokyanát/oligodiendiol x)

Název komponentů	Dávkování, hmotnostní díly					
	číslo příkladu					
	14	15	16	17	18	19
Oligodiendiizokyanát na bázi meta-fenylendiizokyanátu a oligodiendiolu molekulová hmotnost 2050 (2:1)	100	100	100	100	100	100
meta-fenylendiizokyanát	-	0,5	2,0	5,81	6,97	2,0
Etylenglykol	2,33	2,45	2,84	3,77	4,05	2,83
Oligomery esterů kyseliny metakrylové (1:1)	5	5	5	5	5	5
Dikumylperoxid	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-
2,5dimetyl-2,5-terc-butylperoxihexin-3	-	-	-	-	-	0,5
Vlastnosti						
Bezpečnost směsi při t=60 °C, min.	15	20	30	40	40	30
Pevnost v tahu, MPa	18,5	20,5	24,0	20,0	16,5	26,0
Tažnost, %	600	600	580	360	280	550
Průtažnost, %	25	25	25	20	20	25
Tvrdost, Sh A	72	73	75	81	86	74
Elasticita, %	40	40	42	38	32	42
Strukturní pevnost N/mm, GOST 262-73	34	45	38	35	28	40

8

Odolnost vůči dynamickému namáhání, (tis. cyklů)						233 608
deformace 100 %	140	134	90	72	30	100
Trvalá deformace, %, $E_0=20$ %, 100 °C, 24 hodin	42	43	45	45	62	48

x) Režim vulkanizace 150 °C x 40 minut

Příklady 20 až 24

Složení a vlastnosti těchto kompozic uvádí tabulka 6. Kompozice podle příkladů 21 a 22 se odlišují způsobem vulkanizace.

Tabulka 6

Receptury a vlastnosti vulkanizátů na bázi peroxidu, oligodiendiizokyanátu a porovnávacích kompozic.

Název komponentů	Dávkování, hmotnostní díly				
	číslo příkladu x)				
	20	21	22	23	24
Oligodiendiizokyanát na bázi 2,4-TDI a oligodiendiolu(2:1)					
molekulová hmotnost 2150	100	-	-	-	-
oligodiendiolu 2500	-	100	100	-	-
2800	-	-	-	100	-
Oligodien terminovaný karboxylovými koncovými skupinami					
molekulová hmotnost	-	-	-	-	100
1,4-butandiol	3,5	-	-	-	-
Metylen-bis-(o-chloranilin) (diamet "X")	-	9,22	9,22	9,22	-
Epoxidová pryskyřice ED-20	-	-	-	-	20
Oligomer esteru kyseliny metakrylové TMGF-II	-	-	-	-	50
Oligomer esteru kyseliny metakrylové MGF-9	-	3	3	3	-
Tercamin-chinolin	-	-	-	-	1
Dikumylperoxid	1	-	-	-	0,5
Peroxidový kopolymer 5metyl, 4hexenyl-2in, tercbutylperoxid, vinylacetátu a butylakrylátu	-	-	-	0,5-0,7	-
vlastnosti					
Bezpečnost směsi při t=60 °C, min.	25	1-2	1-2	2-7	60
Pevnost v tahu, MPa	60	192	170	250-300	80
Tažnost, %	290	750	300	650-700	150

Tvrdość, °Sh A	55	66	83	65-71	75
Elasticita, %	37	52	42	-	37
Trvalá deformace v tlaku, %					
$E_0=20\%$, 100 °C, 24 hodin	15	82	87	76	31
Odolnost vůči dynamickému namáhání (tis.cyklů),					
deformace 100 %	0,5	1440 ^{xx)}	360	1440	0,3
50 %	46,5	1440	1440	1440	610

- x) Příklad 20 - režim vulkanizace 170 °C x 40 minut
Příklad 21 - režim vulkanizace 80 °C x 3 hod. + 120 °C x 2 hod.
(příhláška č.2789409/23-05)
Příklad 22 - režim vulkanizace 170 °C x 40 minut
Příklad 23 - režim vulkanizace 80 °C x 3 hod. + 150 °C x 1,3 hod.
Příklad 24 - režim vulkanizace 200 °C x 3 hod.

xx) Při zkouškách vzniká nevratná změna zkušebních těles - zvětšení rozměrů.

Z dat, uvedených v tabulkách vyplývá, že pryž různé tvrdosti, kterou získáme podle receptur 2-5, 7, 8, 10-17, 19, t.j. odpovídajících tomuto vynálezu, je charakterizována optimálním sloučením fyzikálně-mechanických dynamických vlastností, trvalou deformací, dlouhou bezpečností a možností tvrzení v urychlených režimech, obvykle přijatých v gumárenském průmyslu.

Podle souhrnu vlastností tyto receptury značně převyšují porovnávací směsi **jako** pryže na bázi oligodiendienu s koncovými karboxylovými skupinami, epoxidových pryskyřic a oligoesterakrylátu a rovněž pryže s menším (příklad 6) nebo větším (příklad 9) dávkováním oligomeru esteru kyseliny metakrylové a větším poměrem monomerní diizokyanát/oligodiendiol (příklad 18). Pryže, které vznikají podle uvedeného vynálezu, značně převyšují odolnost proti dynamickému namáhání pryže síťované jen pomocí peroxidu a přitom mají postačující trvalou deformaci v tlaku a tím se výhodně liší od pryže, která obsahuje primární amin jako tvrdidlo, malé množství oligoesterakrylátu a peroxid. Při porovnání s poslední alternativou bezpečnost kompozic, které jsou předmětem přihlášky, ve stadiu směřování vzroste 2 až 7 krát a to umožní jejich použití pro výrobu velkorozměrných výrobků složitého tvaru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

233 608

1. Oligomerní vstřikovací kompozice pro výrobu pryže obsahující oligodiendiizokyanáty o molekulové hmotnosti 1700 až 4500, připravitelné z monomerních diizokyanátů a oligodiendiolů o molekulové hmotnosti 1450 až 4000, při sumárním molárním poměru izokyanátových skupin oligodiendiizokyanátů k hydroxy skupinám alifatických diolů 1 : 1, vyznačené tím, že dále obsahují oligomery esterů kyseliny metakrylové s 2 až 8 metakrylovými fragmenty v molekule s alkoholy ze skupiny zahrnující glykol, glycerin, pentaerytrit a trimetylolpropan a organický peroxid

při hmotnostním poměru složek

oligodiendiizokyanát	100	dílů
alifatický diol	2,06 až 4,28	dílů
oligomer esteru kyseliny metakrylové	5 až 40	dílů
peroxid	0,2 až 2,3	dílů

2. Vstřikovací kompozice podle bodu 1, vyznačená tím, že výchozí oligodiendiizokyanát obsahuje na 100 hmotnostních dílů 0,5 až 5,8 hmotnostních dílů přebytečného monomerního diizokyanátu, při čemž sumární molární poměr diizokyanátu k oligodiendiolu je 2,05 až 2,5 a přebytek diizokyanátu je kompenzován alifatickým diolem na celkový poměr izokyanátových skupin a hydroxy skupin 1 : 1.