

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**204 294 B**

(21) A bejelentés száma: 1866/85  
(22) A bejelentés napja: 1985. 05. 17.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
P 34 18 430 1984. 05. 18. DE

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

**C 08 G 18/70**

C 08 G 18/80

(40) A közzététel napja: 1987. 01. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1991. 12. 30. SZKV 91/12

(72) Feltalálók:

Barnes, James Michael, Wermelskirchen (DE)  
dr. Grögler, Gerhard, Leverkusen (DE)  
dr. Hess, Heinrich, Leverkusen (DE)  
dr. Kopp, Richard, Köln (DE)

(73) Szabadalmaz:

Bayer Ag., Leverkusen (DE)

**(54) Eljárás finomeloszlású poliizocianátok dezaktivált szuszpenziójának előállítására**

**(57) KIVONAT**

A találmány tárgya eljárás finomeloszlású poliizocianát dezaktivált szuszpenziójának előállítására, amelynél a finomeloszlású poliizocianátot poli(2-6 szénatomos alkilén-oxi)-éter-diol bázisú poliészter- vagy poliéter-poliolban vagy aromás aminocsoportot tartalmazó -aino-poliéterben vagy -amino-poliészterben szuszpendálják, adott esetben lágyítószer és/vagy oldószer és/vagy katalizátor jelenlétében, majd a poliizocianát -NCO csoportjára számított

0,1-25 mólekvalens mennyiségű két- vagy több-funkciós, alifás csoportra kapcsolódó primer- és/vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó aminovegyülettel reagáltatják úgy, hogy az ily módon nyert szuszpenzióban a poliizocianát olvadási hőmérséklete a fenti aminvegyület reagálatlan mennyiségét azzal, legfeljebb ekvivalens mennyiségben alkalmazott, az aminvegyületet acilező izocianát származékkal vagy abszorbeáló anyaggal kezelik.

A találmány tárgya eljárás finomeloszlású, felületi bevonattal késleltetett reakcióképességű, poliolkokkal és/vagy aromás aminocsoportokat tartalmazó poliáminokkal készült poliizocianát szuszpenzió előállítására.

A találmány szerinti eljárással előállított szuszpenziók előnyösen alkalmazhatók poliuretánok előállításánál, különösen úgynevezett egykomponensű reakciórendszer formájában, amelyekből a poliuretánt termikus és/vagy nyíróhatásra és/vagy oldószerek hatására állítják elő.

A találmány szerinti eljárással nyert szuszpenziók alkalmazása esetében kikeményedésük során a besűrűsödési hőmérséklet nem növekszik még nagyterfogatú formatestek esetében sem.

A szobahőmérsékleten stabil, hőhatásra kikeményíthető, szilárd, finomeloszlású poliizocianátból és legalább egy, az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes vegyületből, így például nagymolekulájú poliolkból és/vagy poliáminokból álló szuszpenziók előállítása, amely szuszpenziókban a poliizocianát részecskék a felületükön, előnyösen az alifás poliáminokkal végbement kémiai reakció révén, polikarbamid-védőburkolattal dezaktiválva vannak, ismert. Így például a 3 230 757 számú NSZK-beli szabadalmi leírás szerint (= 103 323 számú európai szabadalmi leírás) aminstabilizátorokkal, poliáminokkal, hidrazinokkal vagy  $-CONHNH_2$  végcsoportot tartalmazó vegyületekkel kialakított poliaddíciós termékkel bevont felületű, késleltetett aktivitású, stabilizált poliizocianátot állítanak elő, amely bevonatot a szilárd izocianát részecskék felületén lényegében az aminstabilizátorok és az NCO-csoportok (az összmenyiség kb. 0,1–25%-a) közötti reakcióidővel képződött poliaddíciós termék alkotja vékony rétegben. A poliadduktumból álló bevonat következtében ezek a poliizocianát részecskék nagymolekulájú poliolkokkal és/vagy poliáminokkal, valamint adott esetben kismolekulatömegű aromás poliáminokkal készült szuszpenziójuk formájában a besűrűsödési hőmérsékletük alatti hőmérsékleten stabil reakciórendszert képeznek. A poliadduktum-bevonat megbontása után (pl. nyíróhatás, poláros oldószer, melegítés) a besűrűsödési hőmérséklet felett azonban a poliizocianát reakcióba lép.

A poliizocianát részecskék felületén kialakított bevonat az amino-funkciós csoportoktól függően különböző. Poliáminokkal polikarbamid anyagú bevonat alakul ki, hidrazinokkal polihidrazo-dikarbamid bevonatok és  $-CONHNH_2$  végcsoportot tartalmazó vegyületekkel, így például dihidrazidokkal, bisz-szemi-karbazidokkal, bisz(karbazin-éterekkel), még komplex poliadduktumok is képződnek, amelyek a polimerláncban több, különböző helyen kapcsolódó  $-NH$ - és  $-CO$ - csoportot tartalmaznak. A 3 403 500 számú NSZK-beli szabadalmi leírás szerint az izocianátok felületén guanidinnel illetve imidinnel — amelyek az izocianátokkal szemben reakcióképes H-atomot nem tartalmaznak — szintén kialakítanak poliadduktum-bevonatokat és ezek szintén késleltetett aktivitást eredményeznek. További eljárásokat ismertet-

nek a poliizocianátok késleltetett reakcióképességének kialakítására a 3 228 723, 3 228 724 és 3 228 670 számú NSZK-beli szabadalmi leírások.

A késleltetett reakcióképességű poliizocianátokat a technika állása szerint poliolkokban és/vagy poliáminokban, valamint adott esetben kismolekulatömegű poliolkokban vagy aromás aminokban, előnyösen nagymolekulatömegű poliolkokban vagy nagymolekulatömegű poliáminokban készült szuszpenziójuk formájában állítják elő. Így módon közvetlenül felhasználható egykomponensű poliuretán szuszpenziót nyernek.

Ezek a szuszpenziók jó stabilitással rendelkeznek, még poliuretán katalizátorok jelenlétében és magasabb hőmérsékleten is, addig, amíg hőmérsékletük a besűrűsödési hőmérséklet alatt van. Az így módon nyert, lánchosszabbítóként aromás diaminokat tartalmazó poliuretán reakciórendszerek is stabilak, és öntéssel való feldolgozásuk esetében igen jelentősen meghosszabbodott állásidejük (Topfzeit) van.

Az ilyen típusú egykomponensű rendszerek kikeményítését általában melegítéssel végzik, amikor is egy bizonyos hőmérséklet ("besűrűsödési hőmérséklet ill. besűrűsödési pont") felett gyors poliaddíciós reakció megy végbe. A bevonat előállításának reakcióparamétereit egyszerű módon megváltoztatva (pl. a reakcióhőmérséklet, szuszpendáló közeg vagy a bevonat előállításához felhasznált aminocsoportot tartalmazó vegyület fajtájának és mennyiségének megváltoztatásával) a besűrűsödési hőmérséklet változtatható.

Az egykomponensű reakciórendszert viszonylag alacsony hőmérsékletre, így pl.  $\geq 55^\circ\text{C}$ -ra, előnyösen  $100$ – $135^\circ\text{C}$ -ra melegítve, a kikeményítés elvégezhető.

Megállapítható volt azonban az is, hogy az ilyen reakciórendszerek, különösen nagyterfogatú formatestek előállításánál vagy hengerfelületek bevonásánál vagy hengertestek előállításánál, rossz mechanikai tulajdonságú, inhomogén terméket eredményeznek. Ennek oka valószínűleg még a besűrűsödési hőmérséklet feletti értéken is az ilyen rendszerek lassú kikeményedése, mivel a fűtött felülettől a képződő poliuretánréteg belseje felé a hőátadás igen lassú.

Ezen okból a nagyterfogatú formatestek esetében egy folyékony belső mag marad vissza, amely viszont még hosszabb fűtési idő után sem képes kikeményedni. Ha a hőmérsékletet jelentősen a besűrűsödési hőmérséklet fölé emeljük, elérhetjük ugyan a kikeményedést a teljes keresztmetszetben, de a kapott termék általában nem lesz egyenletes, mivel a folyékony magban a szilárd izocianát egy része már szedimentálódott. Ez inhomogén, részben túl-térhálósodott (törékeny, kemény), részben kevésbé térhálósodott (lágytól a ragadós konzisztenciáig) polimerrészeket eredményez, ami a kapott terméket felhasználásra alkalmatlanná teszi. A legtöbb esetben folyékony részeket is tartalmazó részek maradnak vissza vagy a formatest különböző szilárdságú rétegeket tartalmaz.

A fentiek alapján a találmányunk célja olyan stabil, hőhatásra kikeményíthető szuszpenziók előállítása, amelyek a melegítés hatására bekövetkező kikeményítésnél gyors és egyenletes szilárdulást mutatnak a be-

sűrűsödési hőmérséklet változása nélkül és nem rendelkeznek nagytérfogató formatestek előállításánál a fentiekben részletezett hátrányokkal.

A fenti célkitűzést a találmány szerinti eljárással valósíthatjuk meg.

Ezek alapján találmányunk tárgya eljárás finomeloszlású poliizocianát dezaktivált szuszpenziójának előállítására, amelynél a finomeloszlású poliizocianátot 400–6000 molekulatömegű poli(2–6 szénatomos alkilén-oxi)-éter-diol bázisú poliészter- vagy poliéter-poliolban vagy aromás aminocsoportot tartalmazó amino-poliéterben vagy -amino-poliészterben szuszpendáljuk, majd a poliizocianát -NCO-csoportjára számított 0,1–25 mól ekv. % két- vagy többfunkciós, alifás csoporthoz kapcsolódó primer- és/vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó aminvegyülettel reagáltatjuk, és jellemzője, hogy az így módon nyert szuszpenzióban a poliizocianát olvadási hőmérséklete alatt a fenti aminvegyületek reagálatlan mennyiségét azzal ekvivalens mennyiségben vagy annál kisebb mennyiségben alkalmazott, az aminvegyületeket acilező mono-, di- vagy poliizocianáttal vagy ezek származékaival vagy abszorbeáló anyaggal kezeljük.

A leírásban a továbbiakban a finomeloszlású poliizocianátot a) komponensként, a szuszpendáló közegként alkalmazott fenti poliészter-, poliéter-, amino-poliészter- és amino-poliéter-poliolokat b) komponensként, a stabilizálásra alkalmazott aminvegyületeket c) komponensként és a találmány értelmében felhasználásra kerülő acilező vagy abszorbeáló hatású anyagokat d) komponensként jelöljük.

A találmány szerinti eljárásnál az a), b) és c) komponenseket előnyösen olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely az ismert egykomponensű poliuretán reakciórendszer összetételének megfelel.

A találmány szerinti eljárással nyert szuszpenziók -NCO tartalma legalább 75%, előnyösen 92%, még előnyösebben 97% és kevesebb mint 99,9%, előnyösen kevesebb mint 99,7%-a a szilárd poliizocianátban eredetileg jelenlévő -NCO csoportok mennyiségének.

Különösen előnyösek azok a találmány szerinti eljárással nyert szuszpenziók, amelyek polimeradduktum bevonatát alifás di- és/vagy poliaminok felhasználásával nyertük és amelyek b) komponensként nagy molekulatömegű aromás poliaminokat tartalmaznak. Különösen előnyösek azok a szuszpenziók, amelyeknél d) komponensként poliizocianátot, NCO-prepolimereket, előnyösen alifás poliizocianátokat és különösen előnyösen diizocianátot alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárással nyert szuszpenziókat előnyösen alkalmazhatjuk poliuretán előállításához, előnyösen stabil, egykomponensű reakciórendszer formájában, amely

- A) poliizocianátot,
- B) nagymolekulatömegű polihidroxi- és/vagy poliamino-vegyületeket,
- C) adott esetben kismolekulatömegű lánchosszabbító vegyületeket,
- D) adott esetben poliuretán katalizátorokat, és
- E) adott esetben szokásos segéd- és adalékanyagokat

tartalmaz.

Különösen előnyösek ilyen célra azok a szuszpenziók, amelyek a késleltetett reakcióképességű poliizocianátot aromás poliaminokban tartalmazzák és c) vegyületként alifás di- és/vagy poliaminokat és d) vegyületként alifás di- és/vagy poliizocianátot alkalmazunk. Előnyösek továbbá azok a szuszpenziók, amelyek előállításánál az a) és d) poliizocianátot és a b) és c) vegyületeket olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely mennyiségek megfelelnek az egykomponensű reakciórendszernek és közvetlenül nagymolekulatömegű poliuretán(karbamid) anyaggá képesek alakulni. Amennyiben b) és c) komponensként aminokat alkalmazunk, a poliuretán(karbamid) kikeményítéséhez nem szükséges katalizátor és a kikeményítési idő ill. a besűrűsödési hőmérséklet ilyen rendszereknél kisebb mint a polioloikat tartalmazó rendszereknél és a kapott elastomer tulajdonságai is kedvezőbbek.

A találmány szerinti eljárásnál a) komponensként bármely di- vagy poliizocianát, amelynek olvadáspontja 40 °C, előnyösen 80 °C, különösen előnyösen 130 °C felett van, alkalmazható, önmagukban vagy keverékeik formájában. Ezeket a poliizocianátokat az 1 033 233 számú európai szabadalmi leírás ismerteti.

Példaképpen felsorolunk néhány ilyen poliizocianátot:

|                                              | Op. °C  |
|----------------------------------------------|---------|
| p-xililén-diizocianát                        | 45–46   |
| 1,5-diizocianát-metil-                       |         |
| -naftalin                                    | 88–89   |
| 1,3-fenilén-diizocianát                      | 51      |
| 1,4-fenilén-diizocianát                      | 94–96   |
| $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil- |         |
| p-xililén-diizocianát                        | 72      |
| 1-metil-benzol-2,5-diizocianát               | 39      |
| 1,3-dimetil-benzol-                          |         |
| -4,6-diizocianát                             | 70–71   |
| 1,4-dimetil-benzol-                          |         |
| -2,5-diizocianát                             | 76      |
| 1-nitro-benzol-                              |         |
| -2,5-diizocianát                             | 59–61   |
| 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-metán-4,4'-diizocianát               | 42      |
| difenil-dimetil-metán-                       |         |
| -4,4'-diizocianát                            | 92      |
| naftalin-1,5-diizocianát                     | 130–132 |
| 3,3'-dimetil-bifenil-                        |         |
| -4,4'-diizocianát                            | 68–69   |
| difenil-diszulfid-                           |         |
| -4,4'-diizocianát                            | 58–60   |
| difenil-szulfon-                             |         |

|                                           |         |
|-------------------------------------------|---------|
| -4,4'-diizocianát                         | 154     |
| 1-metil-benzol-2,4,6-triizocianát         | 75      |
| 1,3,5-trimetil-benzol-2,4,6-triizocianát  | 93      |
| trifenil-metán-4,4',4''-triizocianát      | 89-90   |
| 4,4'-diizocianát-(1,2)-difenil-etán       | 88-90   |
| dimer 1-metil-2,4-fenilén-diizocianát     | 156     |
| dimer 1-izopropil-2,4-fenilén-diizocianát | 125     |
| dimer 1-klór-2,4-fenilén-diizocianát      | 177     |
| dimer 2,4'-diizocianát-difenil-szulfid    | 178-180 |
| dimer difenil-metán-4,4'-diizocianát      |         |

Különösen előnyösen alkalmazható például a dimer 1-metil-2,4-diizocianát-benzol, vagy a 3,3'-diizocianát-4,4'-dimetil-N-N'-difenil-karbamid.

A találmány szerinti eljárásnál c) vegyületként például két- vagy többfunkciós, alifás kötésű primer és/vagy szekunder aminocsoportokat tartalmazó, 400-6000 molekulatömegű vegyületet alkalmazunk. Ezen primer és/vagy szekunder poliaminok, előnyösen 2-3 funkciós helylyel, vagy ezek keveréke, de különösen előnyösek a diaminok. Az aminocsoportok az alifás csoportokhoz (beleértve a cikloalifás vagy az aralifás csoportok alifás csoportjait is) kapcsolódnak. Ezek a di- és poliaminok adott esetben az aminocsoportok mellett még OH-, terc-amin-, éter-, tio-éter-, karbamid-, uretán-, karboxil-, karbonsav-alkil-észter-, szulfonát-, karboxilát- vagy szulfonsav-észter-csoportokat is tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárásnál például a következő di- és poliaminokat alkalmazhatjuk:

Etilén-diamin, 1,2- és 1,3-propán-diamin, 1,4-butan-diamin, 1,6-hexán-diamin, neopentán-diamin, 2,2,4- és 2,4,4-trimetil-1,6-diamin-hexán, 2,5-dimetil-2,5-diamin-hexán, 1,10-dekán-diamin, 1,11-undekán-diamin, 1,12-dodekán-diamin, bisz-amino-metil-hexahidro-4,7-metán-indán (TCD-diamin), 1,3-ciklohexán-diamin, 1,4-ciklohexán-diamin, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciklohexán (izoforon-diamin), 2,4- és/vagy 2,6-hexahidro-toluilén-diamin, 2,4'- és/vagy 4,4'-diamin-diciklohexil-metán, m- vagy p-xililén-diamin, bisz(3-amino-propil)-metil-amin, bisz-N,N'-(3-amino-propil)-piperazin és 1-amino-2-amino-metil-3,3,5-(3,5,5)-trimetil-ciklopentén, 2,2-dialkil-pentán-1,5-diamin vagy triaminok, például 1,5,11-triamin-undekán, 4-amino-metil-1,8-diamin-oktán, lizin-metilészter (DE-OS 2 614 244 szerinti), cikloalifás triaminok, 4,7-dioxadokán-1,10-diamin, 2,4- és 2,6-diamin-3,5-dietil-1-metil-ciklohexán és ezek keveréke, alkilezett diamin-diciklohexil-metánok, például 3,3'-dimetil-4,4'-diamin-diciklohexil-metán vagy 3,5-diizopropil-3',5'-dietil-4,4'-diamin-diciklohexil-metán, perhidrogénezett diamin-nafta-

lin, perhidrogénezett diamin-antrazán vagy többértékű aminok, például dietilén-triamin, trietilén-tetraamin, pentaetilén-hexamin, dipropilén-triamin, tripropilén-tetraamin, vagy N,N'-dimetil-etilén-diamin, 2,5-dimetil-piperazin, 2-metil-piperazin, piperazin-(hidrát), 2-hidroxi-etil-piperazin vagy 2-(2-amino-etil)-amino-etil-szulfonsavas nátriumsó.

A fentiekben felsorolt alifás diaminok vagy azok keveréke helyett olyan alifás di- és poliaminokat is alkalmazhatunk, amelyeket például a poli(alkilén-oxiglikolok) és ammónia reagáltatásával állítunk elő (64 741 számú belga és 3 654 370 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások). Hasonlóképpen alkalmazhatók a Texaco Chemical Co. „Jeffamine, Polyoxypropylene Amines” című könyvében leírt vegyületek, például a cián-etilezett poli(propilén-oxi-glikolok) hidrogénezésével (1 193 671 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali irat) vagy az NCO-prepolimerek és hidroxilcsoport-tartalmú anaminok, aldiminek és ketiminek reagáltatásával nyert vegyületek 2 546 636 számú NSZK-beli szabadalmi leírás). További alkalmas nagy molekulatömegű alifás di- és poliaminvegyületeket írunk le a 29 48 419 és 3 039 600 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali iratokban. Ezen vegyületek molekulatömege általában 400-6000, előnyösen 400-3000, még előnyösebben 1000-3000 közötti érték. Felépítésük alapján ezek a vegyületek különösen alkalmasak nem-törékeny, „elasztikus” polikarbamid bevonatok kialakítására és így módon előnyösen alkalmazhatók adott esetben kismolekulatömegű di- és poliamin-vegyületekkel elkeverve a poliizocianát részecskék bevonására.

A c) vegyületeket az a) poliizocianátok -NCO csoportjára számított 0,1-25 mólekvalens százalékban, előnyösen 0,1-8 mólekvalens százalékban, különösen előnyösen 0,3-3 mólekvalens százalékban alkalmazzuk. A poliadduktum bevonatot mindazonáltal nagyobb, így például 30 mólekvalens százalék mennyiségű c) komponenssel is kialakíthatjuk, de ilyen esetekben a reakcióképes izocianát-csoportok száma a szuszpenzióban túl nagy mértékben lecsökken.

A bevonat-készítési reakció az a) komponens olvadási hőmérséklete alatti hőmérsékleten, általában 70 °C alatt, előnyösen 0 °C és 30 °C közötti hőmérsékleten megy végbe.

Az a) és c) komponensek közötti reakció általában néhány percen belül végbemegy úgy, hogy folyamatos üzemmenet is lehetséges.

Az a) és c) komponensek közötti reakciót b) folyékony közegben végezzük, amely b) komponens az a) izocianátot nem, vagy csak igen rosszul oldja.

Folyékony szuszpendálószerben használhatunk lágyítószerként ismert vegyületeket is, például ftalátokat, így például dioktil-, diizododecil-, dibenzil-, butilbenzil-ftalátot vagy foszfát-vegyületeket, így például trioktil-foszfátot. Alkalmazhatunk továbbá különböző szénhidrogéneket, például butadién-olajokat, vagy nagy molekulatömeg polietereket is.

Az említett szuszpendálószeret adott esetben

apoláros vagy kissé poláros oldószerekkel elkeverve is alkalmazhatjuk, amelyeket a reakció után eltávolítunk például vákuumdesztilláció alkalmazásával. Ilyen oldószerek például a következők: alifás, cikloalifás vagy aromás szénhidrogének, halogén-szénhidrogének, éterek, ketonok, vagy észterek, előnyösen olyanok, amelyek forráspontja 146 °C alatti érték.

A találmány szerinti eljárásnál d) vegyületként izocianátokat alkalmazunk. Elvileg más acilező hatású vegyületeket, így például savhalogenideket is alkalmazhatunk, ezek azonban kevésbé előnyösek, mivel a szabaddá váló hidrogén-halogenidek zavaróan hatnak.

A találmány szerinti eljárásnál d) vegyületként izocianátokat, például monoizocianátokat alkalmazunk, például a következő vegyületeket: n-hexil-izocianát, sztearil-izocianát, toluol-szulfonil-izocianát, még előnyösebbek a di- és/vagy poliizocianátok, például a biuretán-poliizocianát, trimerizált izocianát, a karbodiimidált diizocianát vagy kettő vagy többfunkciós izocianátok átalakított termékei, így például az NCO-prepolimerek.

Példák az izocianát vegyületekre: hexametilén-diizocianát, dodekametilén-diizocianát, izoforon-diizocianát,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-1,4-hexahidro-p-xilil-diizocianát, 4,4'- és/vagy 2,4-diizocianáto-diciklohexilmetán-diizocianát valamint a diizocianátokból előállított biuretán-poliizocianátok, trimerizált és/vagy karbodiimidált poliizocianátok, valamint például a di- és/vagy poliizocianátokból levezethető NCO-prepolimerek.

Különösen előnyösek a di- vagy poliizocianátok, amelyek alifás csoportokhoz kötött NCO-csoportokat tartalmaznak. Alkalmazhatók azonban aromás mono- és különösen di- és/vagy poliizocianátok, így például fenil-izocianát, toluilén-diizocianát, difenil-metán-diizocianát, 3,3'-k-dimetil-4,4'-diizocianáto-difenil és különösen ezek trimerizátumai vagy más többfunkciós származékai, így például NCO-prepolimerjei.

kA d) acilező hatású vegyületeket olyan mennyiségben alkalmazunk, amely legfeljebb ekvivalens a szuszpenzióban maradó, az a) finomeloszlású izocianát részecskék felületén nem kötött c) komponens mennyiségével.

Kimutattuk, hogy a 103 323 számú európai szabadalmi leírás szerint bevonási reakciónál még 0,1–25 mólekvalens% aminofunkciós vegyület pro -NCO csoport felhasználása esetében is az aminok jelentős mennyisége reagálatlanul visszamarad. Ez a mennyiség 10–85%-a is lehet az eredeti aminvegyületnek.

A találmány szerinti eljárásnál a visszamaradó c) vegyületeket alakítjuk az acilező hatású d) vegyületekkel karbamiddá, szermikarbamidá vagy amiddá.

A találmány szerinti eljárás értelmében a reagálatlan c) vegyületeket abszorpcióval, így például szervetlen nagy felületű anyagokkal, például kovással való kezeléssel is eltávolíthatjuk.

Azon találmány szerinti eljárással nyert szuszpenziók, amelyekben a visszamaradó c) vegyületek túlnyomó részben vagy teljesen át vannak alakítva, a reakciórendszerben nem mutatják a nagytérfogatú for-

matestek előállításánál fellépő, az előzőekben vázolt hátrányokat. Így, a besűrűsödési hőmérséklet még lassú felfűtés esetén is, a szélek kikeményedésétől a folyékony mag megkeményedéséig terjedő időben, konstans marad és így módon inhomogenitás nem tapasztalható.

Sok esetben a besűrűsödési hőmérséklet a találmány szerinti szuszpenziók esetében alacsonyabb mint a 103 323 számú európai szabadalmi leírás szerinti rendszereké.

A találmány szerinti eljárásnál az acilező, ill. abszorbeáló hatású d) vegyületeket olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a szuszpenzióban visszamaradó c) vegyületeket legalább részben, de előnyösen teljesen acilezze, így például izocianátokat karbamiddá alakítsa.

A találmány szerinti szuszpenziók szobahőmérsékleten legalább egy hónapig tárolhatók. Igen lassú felfűtés esetében kívülről befelé kezd a massa keményedni, amikor is a besűrűsödési hőmérséklet a felfűtés alatt a még folyékony belső részben nyilvánvalóan lejjebb esik úgy, hogy a keményedés iránya a belső részek felé mindig gyorsabb lesz, ellentétben a technika állása szerinti megoldásokkal, amelyeknél ez a folyamat mindig lassabb, ill. a besűrűsödési hőmérséklet mindig magasabb. Egy további előnye a találmány szerinti eljárásnak, hogy még nagymennyiségű c) vegyülettel készült szuszpenziók esetében is a szokásos felfűtési hőmérsékleten és besűrűsödési hőmérsékleten a reakció végbemegy. A c) vegyületek nagyobb mennyiségére akkor van szükség, ha az öntőmassza az előállítása során erős mechanikai igénybevételnek van kitéve, adott esetben még hőmérsékletemelés is szükséges a keverő- vagy aprítóberendezésben, és ezért az izocianát részecskék felületén a lehető legerősebb polikarbamidbevonatot kell kialakítani.

Mint azt már a korábbiakban említettük, a találmány szerinti eljárással előállított szuszpenziók előnyösen alkalmazhatók poliuretánok előállításánál, tárolható egykomponensű reakciórendszer formájában, amely rendszer a következő összetételű:

- A) poliizocianát,
- B) nagymolekulatömegű polihidroxil- és/vagy poliamino-vegyületek,
- C) adott esetben kismolekulatömegű lánchosszabbító vegyületek,
- D) adott esetben poliuretán katalizátorok, és
- E) adott esetben szokásos segéd- és adalékanyagok.

A találmány szerinti eljárással előállított szuszpenziókat előnyösen úgy alkalmazzuk, hogy az a) poliizocianát, mint egyetlen poliizocianát komponens szolgál a poliuretán(karbamid) felépítéséhez. Mindazonáltal lehetséges, hogy további, nem bevont felületű poliizocianátokat, így például toluil-diizocianátot, difenil-metán-diizocianátot, naftalin-1,5-diizocianátot, difenil-metán-diizocianátot, naftalin-1,5-diizocianátot vagy dimer toluilén-diizocianátot vagy 3,3-diizocianát-4,4'-dimetil-N,N'-difenil-karbamidat is alkalmazunk legfeljebb az összes izocianátcsoport 50%-ának megfelelő mennyiségben.

Ilyen poliizocianát vegyületeket írnak le pl. a 2 920 501 számú NSZK-beli szabadalmi leírás 12–16. oldalán.

Hasonlóan, a találmány szerinti szuszpenziókban a b) komponens mellett még további nagymolekulatömegű poliolkok, nagymolekulatömegű aromás poliáminok és lánchosszabbítószer is alkalmazhatók.

Ilyen célra alkalmas vegyületeket írnak le például a 103 323 számú NSZK-beli szabadalmi leírásban.

Nagymolekulatömegű B) polihidroxil-vegyületként, amelyek az a) poliizocianát b) szuszpendálóközegeként is szolgálnak előnyösen 400–6000 molekulatömegű két- vagy többértékű 2–8, előnyösen 2–4 hidroxilcsoportot tartalmazó polihidroxil vegyületet alkalmazunk. Ilyen vegyületek például a legalább két hidroxilcsoportot tartalmazó poliészterek, poliéterek, poliészter-amidok vagy poliéteramid-vegyületek valamint ezek keverékei, amelyek a homogén vagy adott esetben sejt szerkezetű vagy habszerű poliuretánok előállításához önmagukban ismertek. E vegyületek közül előnyösek a poliéter és poliészter vegyületek.

A felhasználható étervegyületek ismertek vagy ismert módon, pl. tetrahidrofuran vagy epoxidok, így pl. etilén-oxid, propilén-oxid, butilén-oxid, sztirol-oxid vagy epoklórhidrin polimerizálásával vagy ezen epoxidvegyületek, különösen az etilén-oxid vagy p-propilén-oxid vagy ezek keverékének, víz, többértékű alkohol, ammónia vagy többértékű amin vagy cukor jelenlétében való tárolásával állítjuk elő.

A hidroxilcsoportokat tartalmazó poliésztereket két- vagy többértékű alkoholok két- vagy többértékű polikarbonsavak vagy ezek anhidridjének reagáltatásával állítjuk elő.

További alkalmas vegyületeket írnak le például még a következő irodalmi helyeken: High Polymers, Vol. XVI., „Polyurethans, Chemistry and Technology”, Saunders-Frisch szerkesztésében, Interscience Publishers, New York, London, 1. kötet, 1962, 32–42, 44–54 oldalak, továbbá Kunststoff-Handbuch, VII. kötet, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, 45–71. oldalak, valamint a 2 854 384 számú NSZK-beli szabadalmi leírás.

Természetesen a fentiekben felsorolt vegyületek keverékét is alkalmazhatjuk.

Folyékony közegként a) vagy B) komponens) folyékony vagy alacsony olvadáspontú (50 °C) nagy molekulatömegű aromás poliáminokat alkalmazunk.

400–6000 molekulatömegű, aromás aminocsoportokat tartalmazó poliámin vegyületek közül előnyösek azok, amelyeket nagymolekulatömegű polihidroxid-vegyületekből és aromás diizocianátokból nyert NCO-prepolimerek hidrolízisével nyerünk. Ilyen vegyületek előállítását ismertetik például a következő helyeken: 2 948 419, 3 039 600, 3 112 118 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali iratok, valamint 61 627, 71 132 és 71 139 számú európai szabadalmi leírások, valamint az ezekben említett egyéb irodalmi helyek.

Az elsőnek említett irodalmi helyen további eljárásokat ismertetnek a nagymolekulatömegű aromás aminovegyületek előállítására. A 2 948 419 számú

említett NSZK-beli irat, valamint a többi is, előnyösen poliéter-poliámin vegyületek előállításával foglalkozik, de poliészter, kpoliacetál, politio-éter- vagy polikaprolakton-poliámin vegyületeket is leírnak, amelyek uretáncsoportokat (a megfelelő nagymolekulatömegű polihidroxil-vegyületek és poliizocianát feleslegéből nyerve) tartalmaznak és az aminocsoportot a poliizocianát-maradék tartalmazza. Az aromás, nagymolekulatömegű poliáminokat más ismert eljárások szerint is előállíthatjuk (pl. 71 132 számú európai szabadalmi leírás).

Az előzőekben említett egykomponensű reakciórendszer előnyösen C) kismolekulatömegű lánchosszabbító szert is tartalmaz. Ezek a vegyületek két- vagy többfunkciós vegyületek, amelyek az alifás és/vagy cikloalifás csoporthoz kötve hidroxilcsoportokat és/vagy az aromás vagy aromás heterociklusos gyűrűhöz kötve -HZ<sub>2</sub> csoportokat tartalmaznak és a molekulatömegük 62 és 399 közötti érték. Ezek közül előnyösek a kismolekulatömegű diolok valamint diaminok, de ezen vegyületek keverékei is használhatók. Példaképpen a következő vegyületeket említjük: etilén-glikol, trimetilén-glikol, butándiol-2,3 és/vagy -1,4, hexándiol-1,6, neopentilglikol, 1,4-bisz-hidroxi-etil-ciklohexán, 1,4-dihidroxi-ciklohexán, tereftálsav-bisz(β-hidroxi-etil)-észter, 1,4,3,6-diánhidrohexit, 1,4-monoanhidrotetrit, a kevésbé előnyös szekunder hidroxilcsoportot tartalmazó diolok, például propilén-glikol, butándiol-2,3 vagy pentándiol-2,5, továbbá trimetilol-propán, trimetilol-etán, hexántriol-1,2,6, glicerín, pentaeritrit, kinit, mannit, szorbit, ricinuszolaj, di-, tri- és tetraetilén-, -propilén-, és -butilén-glikol, bisz-2-hidroxi-etil-hidrokinon, bisz-(2-hidroxi-etil)-rezorcin, formoz vagy formit, továbbá tercier-amin-tartalmú di- vagy poliolkok, például N-metil-dietanol-amin, trietanol-amin vagy N,N'-bisz-hidroxi-etil-piperazin.

Különösen előnyös azonban a kis molekulatömegű aromás diaminok alkalmazása a poliolkokkal szemben. Ilyen vegyületek például a következők: p-fenilén-diamin, 2,4-/2,6-toluilén-diamin, difenil-metán-4,4'- és/vagy -2,4'- és/vagy 2,2'-diamin, 3,3'-diklór-4,4'-diamino-difenil-metán, 3-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkil-4,4'-diamino-difenil-metán, a 3,3'-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-4,4'-diamino-difenil-metán, 3,3',5,5'-tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkil-4,4'-difetil-metán, 4,4'-diamino-difenil-szulfid, -szulfoxid vagy -szulfon, 2,4-diamino-benzoesav-észter (DE-A 2 025 900), egy vagy két (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkil-csoporttal szubsztituált toluilén-diamin. Különösen előnyösek a 3,5-dietil-2,4- és/vagy -2,6-diamino-toluol (különösen [80/20] vagy [65/35]-izomerkeverékeik), aszimmetrikus tetraalkil diamino-difenil-metánok, például 3,5-difenil-3',5'-diizopropil-4,4'-diamino-difenil-metán és izomerkeverékeik (DE-A 2 902 090), 4,4'-diamino-benzanilid, 3,5-diamino-benzoesav-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkilészter, 4,4'- és/vagy 2,4'-diamino-difenil-metán, naftilén-1,5-diamin.

Az aromás diaminok alkalmazása előnyös a glikolokkal szemben. Vannak azonban olyan felhasználásra alkalmas diaminok, vagy diolok, amelyek még további

csoportokat is tartalmaznak. Ilyen vegyületek például a következők: adipinsav-bisz-(2-hidroxi-etil)-észter, tereftálsav-bisz-(2-hidroxi-etil)-észter, diol-uretán, diol-karbamidok vagy poliolo, amelyek szulfonát- és/vagy foszfonátcsoporthoz tartoznak, például 1,6-hexametilén-bisz-(2-hidroxi-etil-uretán), 4,4'-difenil-metán-bisz-(2-hidroxi-etil-karbamid) vagy a nátrium-biszulfid-, butándiol-1,4, adduktumok és ezek alkoxilált termékei, továbbá a 2 854 384 számú NSZK-beli szabadalmi leírásban ismertetett vegyületek.

Felhasználhatók továbbá 0,01–10 t% mennyiségben az izocianátokkal szemben ún. lánc-szakító, monofunkciós vegyületek is, a C) komponensben.

A D szerinti katalizátorként bármilyen, a poliuretánok előállításánál alkalmazott katalizátor felhasználható. Különösen előnyösek a szerves ólom és/vagy ón-vegyületek, adott esetben más egyéb katalizátorokkal, például terc-amin-tartalmú katalizátorokkal kombinálva. Ilyen vegyületeket írunk le például az A 103 323 számú európai szabadalmi leírásban.

Az ólomkatalizátorok különösen hatásosak szek-hidroxil-csoportokat tartalmazó poliéter-poliol, például poli(propilén-oxid)-glikol-rendszerben.

Uretán-dion-diizocianát esetében az ólomkatalizátor további térhálósodást idéz elő, mivel az uretán-dion-gyűrű hasadásával elágazó alifanát-csoportok, vagy az uretán-dion-gyűrű teljes felnyitásával további uretán-csoportok képződnek.

Túlnyomórészt primer hidroxilcsoportokat tartalmazó poliészter-poliolok alkalmazásánál az önvegyületek, különösen az ón/kén katalizátor-rendszerek az előnyösek. Aromás aminocsoportokat tartalmazó poliétereknél a katalizátor el is maradhat. A katalizátorokat általában 0,001–5 tt%, előnyösen 0,01–2 tt% mennyiségben alkalmazzuk az A+B komponensek összmenyiségére vonatkoztatva.

Adott esetben segéd- és adalékanyagként (E komponens) például a következőket alkalmazhatjuk: színezékekanyagok vagy pigmentek, töltőanyagok, így például szilikagél, gipsz, talkum, aktív-szén, szénporok, UV-stabilizálószerke vagy fenolos antioxidánsok, fényvédőszerke, hajtóanyagok, felületaktív adalékanyagok, például emulgeátorok vagy habstabilizátorok, adott esetben pórus-szabályozók, blokkolásgátló szerke, szilikon, lánggátló szerke, vagy fungicid és/vagy antibakteriális hatású szerke.

Töltőanyagként bármilyen ismert szervesetlen és/vagy szerves szálasanyag alkalmazható. Így például előnyösen 20–60 mm szálhosszúságú üvegszálak, grafit vagy azbesztszálak, továbbá szerves alapanyagú szálak, például szerves polimerek, így például poliészter (például polietilén-tereftalát), továbbá aromás poliamidok, így például n-fenilén/izoftálsav-poliamid vagy poli-p-fenilén-tereftálsavamid, vagy például polikaprolaktám. Ezeket a szálas anyagokat alkalmazhatjuk paplan, szalag, végtelenített szál, fátol, szövet vagy műszállal kevert formában is. Előnyösek az üvegszálak, amelyeket általában írezt formában használunk, hogy a szálaknak a poliuretánhoz való kötődését

biztosítani tudjuk. A beépítésre kerülő szálasanyag mennyisége általában függ a kívánt mechanikai szilárdságtól, de általában 5–60 t% mennyiségben alkalmazzuk őket.

5 AzNCO/(NH<sub>2</sub>+OH)-arány (a reakcióképes, stabilizált poliizocianátban és az adott esetben alkalmazott, szabad poliizocianátban lévő NCO-csoportok mennyisége a nagy molekulatömegű poliolo, és/vagy poliaminokban és lánchosszabbító vegyületekben lévő amino- és/vagy OH-csoportok mennyiségéhez viszonyítva) általában (0,5:1)–(1,5:1), előnyösen (0,8:1)–(1,5:1), még előnyösebben (0,95:1)–(1,2:1) ekvivalens érték.

A poliuretán-reakció rendszerhez a nagymolekulatömegű poliolo, és/vagy poliaminokban (B) lévő (OH + NH<sub>2</sub>) ekvivalensre számolva, 0,3–10, előnyösen 0,5–8, még előnyösebben 0,75–5 (OH+NH<sub>2</sub>) ekvivalens adagolunk a lánchosszabbító vegyületek, azaz a kismolekulatömegű poliolo, vagy poliaminok bevitelével.

Az uretán-dion-gyűrűt tartalmazó dimer diizocianátokat általában diizocianátnak tekintjük úgy, hogy csak a szabad NCO-csoportokat vesszük figyelembe. Meghatározott reakciókörülmények között azonban (ólomkatalizátorok, 140 °C-nál magasabb reakcióhőmérséklet) az uretán-dion-gyűrű is részt vesz a reakcióban, ilyenkor a számításához a látens NCO-csoportokat is figyelembe kell venni.

A kiindulási anyagok viszkozitásától és olvadási tulajdonságaitól függően kapunk szobahőmérsékleten jól önthető, kenhető vagy szilárd, könnyen olasztható poliuretán reakciórendszert. Ezek a keverékek azonban a poliolo, és/vagy poliaminok és szilárd felületek bevonatos izocianát heterogén szuszpenzióját jelentik. A hőhatásra bekövetkező kikeményedés (térhálósodás) csak a katalizátorok (D) adagolásának hatására következik be. E katalizátorok nélkül a poliolo alkalmazása esetében nem kapunk kielégítő minőségű terméket. A katalizátorok csak akkor hagyhatók el, ha a poliizocianátokkal szemben igen jelentős reaktivitással rendelkező poliamin vegyületeket alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárással előállított poliizocianátot tartalmazó egykomponensű rendszer alkalmazásánál igen előnyös, hogy egy meghatározott hőmérséklet elérésekor (ez függ a c) vegyületek minőségétől és mennyiségétől) a térhálósodás néhány percen belül végbemegy. Ez egyrészt azt jelentő, hogy e hőmérsékletérték alatt a még nem térhálósodott folyékony masszával a szerszámkitöltés tökéletesen végbemegy, másrészt viszont a hőmérséklet emelésével az öntőmassza megszilárdulása gyorsan következik be. Előnye továbbá e rendszernek, hogy magasabb hőmérsékleten (például 60 °C-ig) is stabilak. A találmány szerinti poliizocianát szuszpenzió alkalmazásával az egykomponensű reakciórendszerek alkalmazhatósága ki-szélesedik, folyékony poliolo- és poliamin-rendszerek is felhasználhatók, és nemcsak meghatározott lánchosszabbító vegyületek alkalmazhatók. Lényeges vonása a találmány szerinti egykomponensű rendszernek, hogy lánchosszabbító vegyületeként aromás

diaminok, így például 4,4'-k-diamino-difenil-metán, 2,4- vagy 2,6-diamino-toluol, 3,5-di-*tert*-butil-2,4,6-(65/35)-diamino-toluol, 1,5-diamino-naftalin vagy 3,5-di-*tert*-butil-4,4'-diamino-difenil-metán is alkalmazható lánchosszabbító szerként anélkül, hogy a rendszer jellege megváltozna. Ezek a vegyületek ezideig extrém rövid reakcióidőt eredményeztek, így a formák egyenletes minősége nem volt biztosítva.

A nagy molekulatömegű poliaminok alkalmazásával nyert poliuretánok tulajdonságai kedvezőbbek (például nagyobb szilárdság, nagyobb feszültség-érték, jobb keménység és magasabb lágyulási intervallum), mint a csak polioloikkal nyert poliuretáné.

A találmány szerinti, adott esetben katalizátort tartalmazó reakciórendszereket termikusan keményítjük ki. Szobahőmérsékleten vagy kissé emelt hőmérsékleten még katalizátorok jelenlétében sem következnek be térhálósodás, így a katalizátor tartalmú rendszerek is tárolhatók.

A találmány szerinti egykomponensű rendszerek feldolgozása a rendszer természetétől függ. Folyékony, szobahőmérsékleten önthető rendszereket általában öntéssel formázunk, adott esetben rövid előmelegítés (50–70 °C) után, de a formázást szórással is végezhetjük. Üreges testeket úgy állítunk elő, hogy a fűtött szerszám felületén rotációs mozgással osztatjuk el a masszát.

A „Slush-molding”-eljárás szerint az öntőmasszát a fűtött szerszámba öntjük, majd egy meghatározott reakcióidő után a szerszámból a felesleges, reagálatlan masszát kiöntjük.

Különböző hajtóanyagokkal pórusos szerkezetű poliuretánt állíthatunk elő.

Nem önthető, de még folyós masszákat például le-*húzó*kés segítségével viszünk fel a kívánt alapra, így például textilre (fátyolra, hurkolt kelmére, szövetre) vagy egyéb hordozókra (például elválasztó papírra), majd a felvitel után a réteget hővel kikeményítjük.

Pasztaszerű masszákat nyomással egyidejű hőkezeléssel formázunk, általában 120 °C-on, 5–15 perces kikeményedést alkalmazva.

Mártással felületi bevonatokat, lenyomatokat és bevonatos formatesteket állítunk elő.

A masszát nyílásokon vagy furatokon keresztül fúvatva, majd kikeményítve is formázhatjuk. Az átfúvatáshoz általában valamilyen forró közeget, például forró levegőt vagy forró folyadékot alkalmazunk.

A reakcióképes masszát fűtött extruder segítségével extrudálhatjuk is, adott esetben oly módon, hogy az extruder után a formázott anyagot forró közegbe való vezetéssel keményítjük ki. Így módon igen rövid reakcióidőt érhetünk el.

A masszát fröccsöntéssel is (reaction-injekcion-molding-RIM) feldolgozhatjuk.

Szilárd rendszereket, amelyekben a polioliot magasabb hőmérsékleten olvad (45–65 °C), nyomás alatt formázunk (fröccsöntünk) az oladási hőmérsékleten vagy afölött. Eljárhatunk úgy is, hogy a masszát granuláljuk, majd ezt a polioli olvadáspontja fölé melegített hőmérsékleten (általában 70 °C alatt) a szer-

számba visszük. A granulátum megolvadása után a szerszámbot 100–120 °C-ra hűtjük és így keményítjük.

A találmány szerinti eljárással nyert rendszer kikeményedési hőmérséklete az alkalmazott C) vegyületek fajtájától és minőségétől függ. Csökkenő kekeményedési hőmérséklettel nő a reakcióidő. Így módon a felfűtési idő a hőmérséklettől függően kevesebb mint 1 perctől több óráig is eltarthat. Esetenként előnyös, ha a formatesteket a szerszámból való kivétel után, a teljes kikeményedés biztosítása érdekében, még 100 °C-on temperáljuk.

Az egykomponensű rendszerek kikeményedését erősen poláros, így például dimetil-formamid vagy N-metil-pirrolidon vagy kevésbé poláros oldószerek, így például propilén-karbonát, dioxán vagy glikol-monometil-éter-acetát adagolásával is elvégezhetjük. Az oldószer mennyiségétől függően az aminostabilizátorokkal elért stabilizáló hatást teljesen vagy részben szüntethetjük meg. Ilyen rendszereknél az öntési idő az oldószer mennyiségével szabályozható. Kis mennyiségű oldószer esetében szobahőmérsékleten több napos állásidőt (felhasználhatósági időt, Topfzeit) is biztosíthatunk, még nagyobb mennyiségek esetén a kikeményedés 10–15 perc alatt is végbemehet. Az oldószer mennyisége a C) vegyület fajtájától (a poliadduktum-bevonat minőségétől) függ, és gyakorlatilag minden rendszer esetében kísérletileg kell meghatározni. Az ilyen rendszerek előnye, hogy hőközlés nélkül szilárdíthatók. Oldószerek adagolásával egyébként a húthatásra kikeményedő egykomponensű rendszereknél a reakcióidő csökkenthető.

A találmány szerinti eljárással nyert egykomponensű rendszerek kikeményedését nyíróerő alkalmazásával is végezhetjük, így például nagy fordulatszámú keverőberendezésekben.

Különösen előnyösek azok az egykomponensű rendszerek, amelyek nagy molekulatömegű poliaminokat (B) és lánchosszabbítóként (C) kismolekulatömegű aromás poliaminokat tartalmaznak. Ezek felhasználásával igen jó minőségű elasztomereket, bevonatokat, pórusos elasztomereket és adott esetben olyan formatesteket állíthatunk elő, amelyek belső magja kisebb (sejtszerkezetű), külső része pedig nagyobb sűrűségű.

### 1. példa

1.1 Stabilizált poliizocianát előállítás ismert eljárással

100 tömegrész poli(propilén-oxi)-éter-di-ol-bázisú amino-poliéter (móltömeg: 2000) /toluolil-diizocianát-2,4 (mólarány 1:2), előállítás a 2 948 419 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali irat szerint, amin-szám: 48, móltömeg: 2334, X rész 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metán (DADMD c) komponens, 16,6 tömegrész finomeloszlású dimer 2,4-toluilén-diizocianát (TT).

A következő 2. táblázatban megadott DADMD mennyiséget az amino-poliéterben oldjuk, majd a kapott keverékben a finomeloszlású, dimer-tiizocianátot (TT) szuszpendáljuk. 1 órai, 50 °C-on való állás után a

felületén a polikarbamid réteggel bevont finomeloszlású diizocianátról az amino-poliétert leöntjük és szobahőmérsékleten, illetve 50 °C-on tároljuk. Megállapítottuk, hogy a reakciórendszerben a DADMD egy része szabad állapotban van. Ez 4 hetes szobahőmérsékleten való tárolás után az eredeti diamin-mennyiség 5/6–6/7-ed része, 50 °C-os, 24 órás tárolás után kb. 50%-a.

### 1.2 Találmány szerinti eljárás

Az 1.1 pont szerint előállított szuszpenzióhoz 4 hetes, szobahőmérsékleten, illetve 50 °C-on való tárolás után 2,4-toluil-diizocianátot adunk (TDI), a TDI:DADMD 1:1 mólarányának megfelelő mennyiségben.

Az 1. táblázatban összefoglaljuk a két eljárás szerint előállított szuszpenziók összetételét és a meghatározott besűrűsödési hőmérsékleteket.

### 1.3 A technika állása szerinti eredmények

A 2. táblázat szerinti 1.1 pont szerinti masszákat 5 literes formákban 120 °C-on keményítjük ki. A kike-

ményedési idő igen lassú. A különböző zavaró mellékhatások mértéke, például az, hogy az állandó növekvő besűrűsödési hőmérséklet következtében folyékony belső mag alakul ki, annál nagyobb, minél nagyobb volt az eredetileg adagolt c) komponens mennyisége.

### 1.4 Találmány szerinti eljárás eredményei

A táblázat szerint megadott mennyiségekben alkalmazott TDI adagolása után a masszák egyrészt csökkent besűrűsödési hőmérsékleti értékeket mutatnak, ugyanakkor a tárolhatóság szobahőmérsékleten megmaradt.

Termikus kikeményítés hatására (120 °C) hibátlan nagy térfogatú formatesteket nyerünk (henger formájú 5 kg-os testek).

A találmány szerinti eljárással egykomponensű reakciókeverékből formaelválasztóval kezelt, lapos, nyitott öntőformákban 8 órás 120 °C-on való kikeményítéssel próbatesteket öntünk. Ezekkel különböző mechanikai vizsgálatokat végeztünk, amelyek eredményeit a következő táblázat tartalmazza:

| DIN szerint                       |        |         |
|-----------------------------------|--------|---------|
| Shore-keménység-A                 | 53 505 | 93–94   |
| Húzószilárdság (MPa)              | 53 504 | 14–17   |
| Szakadási nyúlás (%)              | 53 504 | 420–470 |
| Továbbszakadási szilárdság (kN/m) | 53 505 | 25–27   |
| Rugalmasság (%)                   | 53 512 | 49–51   |

2. táblázat

| Összetétel                                                                                               | Összehasonlítás<br>1.1 példa szerinti<br>ismert eljárás<br>(DADMD) t-rész<br>(x) | EK–RM tárolási hőmérséklete<br>(4 hetes tárolás) | ADT<br>(°C) | Találmány szerinti eljárás 1.2<br>példa, TDI t.<br>rész | ADT 1 nap szobahőmérsékleten való tárolás után<br>(°C)          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1a                                                                                                       | 0,2                                                                              | szobahőmérséklet                                 | 80          | 0,146                                                   | 54                                                              |
| 1b                                                                                                       | 0,2                                                                              | 50 °C                                            | 95          | 0,146                                                   | 70                                                              |
| 2a                                                                                                       | 0,3                                                                              | szobahőmérséklet                                 | 90          | 0,219                                                   | 54                                                              |
| 2b                                                                                                       | 0,3                                                                              | 50 °C                                            | 110         | 0,219                                                   | 78                                                              |
| 3a                                                                                                       | 0,4                                                                              | szobahőmérséklet                                 | 100         | 0,292                                                   | 83                                                              |
| 3b                                                                                                       | 0,4                                                                              | 50 °C                                            | 115         | 0,292                                                   | 88                                                              |
| Ezek az öntőmasszák nagyméretű formatestek esetében inhomogén reakciót és felületi hibákat eredményeznek |                                                                                  |                                                  |             |                                                         | Az öntőmasszák homogén, nagyméretű formatesteket eredményeznek. |

DADMD= 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciklohexil-metán

EK–RM= egykomponensű reakciórendszer

ADT= besűrűsödési hőmérséklet (a spontán szilárdulás kezdete)

RT= szobahőmérséklet

ADT további,

## 2. táblázat folytatása

| Össze-<br>tétel | Összehasonlítás<br>1.1 példa szerinti<br>ismert eljárás<br>(DADMD) t-rész<br>(x) | EK-RM táro-<br>lási hő-<br>mérséklete<br>(4 hetes<br>tárolás) | ADT<br>(°C) | Találmány<br>szerinti<br>eljárás 1.2<br>példa, TDI t.<br>rész | ADT 1 nap<br>szobahőmér-<br>sékleten való<br>tárolás után<br>(°C) | 5 napos 50 °C-on<br>végzett tárolás<br>után |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 4               | 0,2                                                                              | szobahőm.                                                     | 82          | 0,146                                                         | 58                                                                | 64                                          |
| 5               | 0,2                                                                              | szobahőm.                                                     | 82          | -                                                             | 82                                                                | 86                                          |
| 6               | 0,2                                                                              | szobahőm.                                                     | 82          | 0,101<br>ecetsav<br>jelenlétében                              | 95                                                                | 112                                         |

## 2. Példa

Az 1. példa szerint nyert egykomponensű reakció-  
képes masszát, amelyeket 0,3 tömegrész diaminnal  
(DADMD) stabilizáltunk, különböző diizocianátokkal  
kezelünk.

Összetétel:

100 tömegrész 1. példa szerinti aromás amino-poli-  
éter,

0,3 tömegrész DADMD,

16,6 tömegrészdimer 2,4-diizocianát-toluol (TT)

A kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaljuk  
össze.

Minden összetétel szobahőmérsékleten tárolható.  
Az 1-3. számú összetételek 120 °C-ra való lassú fel-  
melegedés esetén az alkalmazott 5 literes formákban  
gyorsan és egyenletesen keményednek ki. A 4. számú  
összetétel hosszú ideig folyékony marad, és 3 órás 120  
°C-on való tárolás után a forma magjában 115 °C-ig  
emelkedő növekvő besűrűsödési hőmérséklet értéket  
mutat.

## 3. táblázat

|   | c) vegyület<br>t.rész | d):c)<br>mólarány | ADT (1 héttel<br>a szobahőmér- | EK-RM viszkozitása<br>előállítás után<br>sékletű tárolás<br>után) | (Pa·sec)<br>1 hét tárolás<br>után |
|---|-----------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,11 TDI              | 0,5               | 75                             | 24 (foly.)                                                        | 24 (foly.)                        |
|   | 0,29 TDI              | 1,0               | 69                             | 25 (foly.)                                                        | 25 (foly.)                        |
|   | 0,55 TDI              | 1,6               | 64                             | 100 (tixotróp)                                                    | 80 (tixotróp)                     |
| 2 | 0,14 IPDI             | 0,5               | 73                             | 24 (foly.)                                                        | 24 (foly.)                        |
|   | 0,28 IPDI             | 1,0               | 64                             | 33 (foly.)                                                        | 28 (foly.)                        |
|   | 0,35 IPDI             | 1,2               | 72                             | 38 (tixotróp)                                                     | 42 (tixotróp)                     |
| 3 | 0,16 HMDI             | 0,5               | 84                             | 25 (foly.)                                                        | 25 (foly.)                        |
|   | 0,33 HMDI             | 1,0               | 82                             | 30 (foly.)                                                        | 88 (foly.)                        |
|   | 0,563 HMDI            | 1,7               | 86                             | 46 (tixotróp)                                                     | 32 (tixotróp)                     |
| 4 | Kontroll              | 0                 | 90                             | 14                                                                | 24                                |

HMDI= 4,4'-diizocianáto-diciklohexil-metán

## 3. példa

## 3.1 Összehasonlító kísérlet

100 tömegrész 2000 molakulatömegű poli(propil-  
lén-oxi)-éter diolt 8,9 tömegrész 2,4-/2,6-(65/35)-dia-  
mino-3,5-dietil-toluolt és 0,5 tömegrész 2,5-diamino-  
2,5-dimetil-hexánt elkeverünk, majd a kapott keve-  
rékben 38,3 tömegrész finomeloszlású, dimer 2,4-di-  
zocianát-toluolt (TT) szuszpendálunk. Ezután a ka-  
pott szuszpenzióban 0,2 tömegrész ólom-II-oktoátot  
és 0,4 tömegrész ón-II-oktoátot oldunk. Így módon  
50 °C hőmérsékleten tetszés szerinti ideig tárolható  
egykomponensű keveréket kapunk, amelynek viszko-

zitása 22 °C hőmérsékleten 1400 mPa.s és amelyből  
hővel való kikeményítéssel 1 cm vastag rétegű forma-  
testet készítünk, amelyet utána 8 órán át 120 °C-on  
temperálunk. A kapott elasztomer mechanikai tulaj-  
donságai a következők:

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Shore-keménység-A                 | 92  |
| Húzószilárdság (MPa)              | 11  |
| Szakadási nyúlás (%)              | 180 |
| Továbbszakadási szilárdság (kN/m) | 17  |
| Rugalmasság (%)                   | 48  |

A kísérletnél hengeres formájú 500 g-os formates-  
teket állítottunk elő kikeményedéssel és ezeknél a for-

matesteknél a mért besűrűsödési hőmérséklet-értékek 118 °C-ig emelkednek.

A teljes, a mag belsejében is bekövetkező megszilárdulás igen hosszú ideig tart és a formatestekben különböző inhomogenitások mutatkoznak.

3.2–3.4 Találmány szerinti eljárás

Amennyiben a szuszpenzióhoz a 4. táblázatban megadott adatok szerint izocianátot adagolunk, a hő hatására bekövetkező szilárdulás gyorsan végbemegy, inhomogenitások nem képződnek és a besűrűsödési

5 hőmérséklet gyakorlatilag konstans érték marad.

4. táblázat

| Kísérlet száma | Izocianát adagolás (d)                         | d:c) mólarány | ADT 1 hét tárolás után | 500 g-os formatest megszilárdulása                                             |
|----------------|------------------------------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 3.1            | kontroll                                       |               | 68-tól növekvő         | a mag teljes megszilárdulásáig lassú, ADT növekszik 118 °C-ra kb. 8 órás fűtés |
| 3.2            | 0,60 trész TDT                                 | 1,0           | 40                     | igen gyors (15'/120 °C)                                                        |
| 3.3            | 0,77 trész IPDI                                | 1,0           | 62                     | gyors (25'/120 °C)                                                             |
| 3.5            | 0,91 trész 4,4'-diizocianát-diciklohexil-metán | 1,0           | 68                     | gyors (30'/120 °C)                                                             |

#### 4. példa

##### 4.1 Összehasonlító kísérlet

100 tömegrész 1. példa szerinti aromás amino-poliéterhez 2 tömegrész 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-amint adunk (c) komponens), majd elkeverjük 18 tömegrész finomeloszlású 3,3'-diizocianát-4,4'-dimetil-N,N'-difenil-karbamidval.

A kapott szuszpenziót korund-malomba adagoljuk a 0,25 mm-es őrlőtesteket. Az erőteljes bevonatképződés következtében még erőteljes őrlési körülmények között (a sűrűsödési hő következtében a rendszer kb. 100 °C-ra melegszik) sem megy végbe poliaddíciós reakció.

A keverék besűrűsödési hőmérséklete 168 °C, ami gyakorlati felhasználás szempontjából magas. Hosszabb melegítés hatására 180 °C-ra melegszik) sem megy végbe poliaddíciós reakció. A keverék besűrűsödési hőmérséklete 168 °C, ami gyakorlati felhasználás szempontjából magas.

Hosszabb melegítés hatására 180 °C-on bekövetkezik az egykomponensű rendszer megszilárdulása, de a kapott elasztomer minősége az előírt értékeket nem elégíti ki.

##### 4.2 Találmány szerinti eljárás

A fenti összetételű egykomponensű öntőkeverék 120 tömegrészéhez 1,86 tömegrész izoforon-diizocianátot adagolunk.

Az így módon kapott öntőmassza besűrűsödési hőmérséklete 85 °C, és a 120 °C, illetve 150 °C hőmérsékleten elvégzett kikeményítés után igen jó minőségű elasztomer kapunk, amelynek mechanikai tulajdonságai a következők:

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Shore-keménység-A                 | 93   |
| Húzószilárdság (MPa)              | 12,3 |
| Szakadási nyúlás (%)              | 200  |
| Továbbszakadási szilárdság (kN/m) | 23   |

#### 5. példa

##### 5.1 Összehasonlító kísérlet

A 4. példa szerint eljárva 100 tömegrész 1. példa szerinti aromás amino-poliétert 2 tömegrész 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metánnal és 18 tömegrész öröletlen dimer 2,4-diizocianát-toluollal elkeverünk, az előzőekben leírt Korund-malomban őrlünk és így módon egykomponensű öntőkeveréket kapunk, amelynek a besűrűsödési hőmérséklete 180 °C. E masszából 190 és 200 °C közötti hőmérsékleten kapunk elasztomert, amelynek tulajdonságai a szabványokban előírt követelményeket nem elégíti ki.

##### 5.2 Találmány szerinti eljárás

120 tömegrész fenti egykomponensű keverékhez 3m74 tömegrész IPDI dezaktivátort adunk. Az így módon kapott öntőkeverék besűrűsödési hőmérséklete 94 °C. A keverék kikeményítését 8 órás 120 °C-on való temperálással végezzük és a kapott igen jó minőségű elasztomer tulajdonságai a következők:

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Shore-keménység-A                 | 93  |
| Húzószilárdság (MPa)              | 16  |
| Szakadási nyúlás (%)              | 450 |
| Továbbszakadási szilárdság (kN/m) | 26  |
| Rugalmasság (%)                   | 50  |

## 6. példa

100 tömegrész folyékony poliésztert (molekulatömeg 2000, előállítása adipinsavból, 1,4-bután-dioltól és 1,6-hexán-dioltól) elkeverünk 0,15 tömegrész 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciklohexánnal majd 19,5 tömegrész dimer 2,4-toluilén-diizocianátot szuszpendálunk benne.

A kapott szuszpenzióhoz ezután 0,2 tömegrész ólom (III) -oktaátot adagolunk, majd gáztalanítjuk. Ilyen módon stabil, 50 °C-ig tárolható szuszpenziót nyerünk, amelynek viszkozitása 22 °C-on 30000 mPa.s.

A fenti rendszert 120 °C-ra melegítve 8 óra elteltével az alábbi mechanikai tulajdonságú elasztomert nyerjük:

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Shore-keményesség-A               | 80  |
| Húzószilárdság (MPa)              | 25  |
| Szakadási nyúlás (%)              | 650 |
| Továbbszakadási szilárdság (kN/m) | 36  |
| Rugalmasság (%)                   | 44  |

Ha a fenti szuszpenzióhoz a melegítés előtt 0,191 DPI-t adagolunk 2 órai 120 °C hőmérsékleten végzett hőkezelés után egyenletesen térhálósodott elasztomer-blokkot nyerünk.

## 7. példa

Dezaktiválás zeolitporral

Összetétel:

100 tömegrész 1. példa szerinti aromás amino-poliéter,

0,2 tömegrész 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-amin, és

16,6 tömegrész dimer 2,4-diizocianát-toluol (TT),

## 5. táblázat

| Kísérlet száma | Zeolit-adalék                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Besűrűsödési hőmérséklet (°C)       |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 5              | 4.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 6,8 rész Na-zeolit (pórusméret 4 Å) |
|                | 4.2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 6,8 rész Na-zeolit (pórusméret 9 Å) |
|                | 4.3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | adalék nélkül                       |
| 10             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 80                                  |
|                | M. Mengel, Chemie-Technik, 10 (1981), 1135-1140. oldal (Zeolitra vonatkozó irodalom).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                     |
| 15             | Az 1. példa szerint előállított egykomponensű öntömázzát különböző zeolitporok adagolásával dezaktiváljuk, majd ismételt vákuumban légtelenítjük. Az így módon nyert öntömázzák szobahőmérsékleten tárolhatók és lassú felmelegítés esetében kb. 50 °C feletti hőmérsékletnél kezdenek szilárdulni. Nagy térfogat formatesteket kikeményítéssel 120 °C hőmérsékleten problémamentes állíthatunk elő. |                                     |
| 20             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                     |

## 8. példa

Dezaktiválás finomeloszlású kovasavval (Aerosil)

Az 1. példa szerinti, különböző mennyiségű aminvegyülettel stabilizált egykomponensű öntömázzához finomszeloszlású kovasavat (Aerosil 380, Degussa gyártmány) adagolunk dezaktivátorként. A kovasav bedolgozása után a rendszert még egyszer légtelenítjük és a folyási tulajdonságok megállapítására és az elasztomer tulajdonságainak meghatározása céljából kisméretű próbatesteket készítünk.

Összetétel:

100 tömegrész 1. példa szerinti aromás amino-poliéter,

x tömegrész metil-nonán-diamin (Philips Petroleum), és

16,6 tömegrész dimer 2,4-diizocianát-toluol (TT).

## 6. táblázat

| Kísérlet száma | trész x | Aminstabilizátor | trész Aerosil (dezaktivátor) | ADT (°C)         | tixotropia | Szuszpenzió folyása | Keményesség** Shore-A |
|----------------|---------|------------------|------------------------------|------------------|------------|---------------------|-----------------------|
| 1              | 0,3     |                  | 0                            | 120              | nincs      | jó                  | 93,5                  |
| 2              | 0,3     |                  | 1,0                          | 90               | gyenge     | jó                  | 93,5                  |
| 3              | 0,3     |                  | 2,75                         | 64               | jelentős   | gyenge              | 94                    |
| 4              | 0,3     |                  | 5                            | 48               | erős       | nincs               | 94,5                  |
| 5              | 0,2     |                  | 0                            | 110              | nincs      | jó                  | 93,5                  |
| 6              | 0,2     |                  | 1,0                          | 56               | gyenge     | jó                  | 93,5                  |
| 7              | 0,2     |                  | 2,75                         | 40               | jelentős   | gyenge              | 94                    |
| 8              | 0,2     |                  | 5                            | szobahőmérséklet | erős       | nincs               | 94,5                  |
| 9              | 0,1     |                  | 0                            | 72               | nincs      | jó                  | 93,5                  |
| 10             | 0,1     |                  | 1,0                          | szobahőmérséklet | gyenge     | jó                  | 93,5                  |

\*\*125 °C/4 óra kikeményítés után

## SZABADALMIIGÉNYPONTOK

1. Eljárás finomeloszlású poliizocianát dezaktivált szuszpenziójának előállítására, amelynél a finomeloszlású poliizocianátot poli(2-6 szénatomos alkilén-oxi)-éter-diól bázisú poliészter- vagy poliéter-poliolban vagy aromás aminocsoportot tartalmazó -amino-poliéterben vagy -amino-poliészterben szuszpendáljuk, adott esetben lágyítószer és/vagy oldószer és/vagy katalizátor jelenlétében, majd a poliizocianát -NCO csoportjára számított 0,1-25 mólekivalens mennyiségű két- vagy többfunkciós, alifáscsoporthoz kapcsolódó primer- és/vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó aminvegyülettel reagáltatjuk, *azzal jellemezve*, hogy az így módon nyert szuszpenzióban a poliizocianát ol-

vadási hőmérséklete alatt a fenti aminvegyület reagálatlan mennyiségét azzal, legfeljebb ekvivalens mennyiségben alkalmazott, az aminvegyületet acilezőszerként mono-, di- vagy poliizocianáttal, vagy ezek származékaival, vagy abszorbeáló anyaggal ismert módon kezeljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy acilező vegyületként diizocianátot alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy abszorbeáló anyagként nagy fajlagos felületű zeolitot vagy kovasavat alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az aminvegyületeket és az acilező anyagot a (0,8:1)-(1,5:1) mólaránynak megfelelő mennyiségben alkalmazzuk.