

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

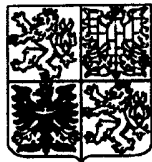
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2480-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21. 08. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.08.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/517541**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 03. 97**
(Věstník č. 3/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 J5/04

C 08 J5/10

(71) Přihlášovatel:

BAYER CORPORATION, Pittsburgh, PA, US;

(72) Původce:

Jonsson Haakan E., Coraopolis, PA, US;

Parks Kristen L., Wexford, PA, US;

Pielartzik Harald Dr., Krefeld, DE;

Yeske Philip E., Pittsburgh, PA, US;

Wicks Douglas A., Mt. Lebanon, PA, US;

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby tvarovaných výrobků s vysokou tepelnou odolností, vyrobených strukturálním reaktivním vstřikovacím tvarováním, a tvarované výrobky takto vyrobené

(57) Anotace:

Výroba tvarovaných výrobků postupem SRIM. Postup vyžaduje použití vláknové vyztužovací rohože, která se vládá do dutiny formy, a pak se do formy vstřikuje polyurethanová reakční kompozice. Kompozice vyžaduje použití aldiminů jako součástí směsi látek obsahující reaktivní vodík.

CZ 2480-96 A3

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD 03. IX. 96	DOŠLO	6 3 7 5 8	PV 24.80-96
				č.j.

Způsob výroby tvarovaných výrobků s vysokou tepelnou odolností, vyrobených strukturálním reaktivním vstřikovacím tvarováním, a tvarované výrobky takto vyrobené

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby tvarovaných výrobků s vysokou tepelnou odolností, vyrobených strukturálním reaktivním vstřikováním a tvarovaných výrobků takto vyrobených. Rovněž se vynález týká aldiminů, jako prodlužovačů řetězců při strukturálním reaktivním vstřikovacím tvarování (SRIM). Do rozsahu vynálezu rovněž náleží tvarované výrobky, vyrobené tímto postupem, postupu výroby předmětů s povrchem třídy A ze systémů, obsahujících aldiminy, jako prodlužovače řetězců, a předmětů takto vyrobených.

Dosavadní stav techniky

Reaktivní vstřikovací tvarování (RIM) se stalo důležitým postupem při výrobě celé řady nejrůznějších výrobků. Postup RIM představuje proces, při kterém se používá dokonalé promíšení polyisokyanátové složky a isokyanátové reakční složky s následným vstřikováním (obvykle pod vysokým tlakem) směsi do formy, načež proběhne rychlé vytvrzování. V patentu Spojených států amerických č. 4 218 543 je popsán jeden zvláště obchodně významný systém RIM, který vyžaduje použití specifického aromatického aminu jako zesítujícího činidla a prodlužovače řetězec. Výhodným aminem, popsáním v tomto patentu 4 218 543 je diethyltoluendiamin (DETDA).

V automobilovém průmyslu se technologie RIM hlavně používala pro výrobu svislých součástí (např. blatníků a prolisů) a obvykle se nepoužívala pro výrobu vodorovných součástí karosérie (např. zavazadelníků, vík a střech). Tvarovaný výrobek, aby byl vhodný pro výrobu vodorovných součástí karosérie musí splňovat následující požadavky :

- (1) mít vysokou tuhost,
- (2) mít vysoce kvalitní povrch, a
- (3) musí být schopen odolávat teple, vytvářenému při dalším zpracování součásti (např. lakování a vypalování nátěru).

Taková součást musí obvykle mít modul pružnosti v ohybu 5 171,25 MPa nebo vyšší.

Strukturální postup RIM (SRIM) je stejný základní postup jako RIM, s výjimkou toho, že vyžaduje umístění vyztužené rohože do dutiny formy před tím, než se do formy nastříkuje reakční směs. Vyztužení polyuretanových součástí RIM skleněnými vlákny je např. popsáno v patentech Spojených států amerických č. 4 435 349, 4 792 576 a 4 871 789. Při vyztužování tvarovaných výrobků skleněnými vlákny obvykle vzniká řada problémů, přinejmenším potíže s vytvářením hladkých povrchů (viz např. patenty Spojených států amerických č. 4 610 835, 4 664 862, 4 781 876, 4 810 444, 4 952 358, 4 957 684 a 5 009 821).

V některých případech je žádoucí vyrábět tvarované výrobky vyztužené vlákny, která mají povrch třídy A. Tato metoda představuje variantu postupu SRIM, kdy se do dutiny formy před vstříknutím reakční směsi vkládá povrch vytvářející závoj. U tohoto typu povrchu je nezbytné, aby tvarovaný výrobek měl například hladký povrch, nevystupující skleněná vlákna, lakovatelnost a vysokou odolnost proti

teplu. Tento druh výrobku se obvykle lakuje a potom vytvrzuje. Výrobek proto musí při teplotě vytvrzování, která dosahuje až 150°C, odolávat tvorbě puchýřků, a podobně. Tuto odolnost vůči vyšším teplotám je možno obecně dosáhnout jen použitím prodlužovačů řetězců typu aromatických aminů, včetně stericky bráněných aminů.

Konkrétně je možno v tomto případě citovat patent Spojených států amerických č. 5 391 344, ve kterém se popisuje postup získání tvarovaných výrobků, vyztužených vláknů, s povrchem třídy A. Postup obecně zahrnuje vstřikování specifické kompozice do formy, ponechání kompozice plnému proreagování a vyjmutí tvarovaného výrobku z formy. Tato kompozice vyžaduje použití polymethylen-poly(fenylisokyanátu) a směsi látek s hydroxylovými funkčními skupinami. I když je tato kompozice vhodná pro řadu použití, má sklon k puchýřování, je-li vystavena dalšímu tepelnému zpracování při 150°C (což je obvyklé při vypalování laku).

Stericky bráněné aminy jsou běžně používány pro nejrůznější druhy použití v oblasti výroby polyuretanů (viz. např. patenty Spojených států amerických č. 4 146 688, 4 595 742, 4 631 298 a 5 059 634).

Tvarované výrobky vyztužené vláknů s povrchem třídy A jsou rovněž popsány v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/261 544, podané 7. června 1994 (stejný přihlašovatel). V této patentové přihlášce se popisuje postup za použití kompozice obsahující polymethylen-poly(fenylisokyanát) a směs látek s hydroxylovými funkčními skupinami a která rovněž obsahuje určité množství stericky bráněných aminů. Výrobky, zhotovené z těchto kompozic,

obsahujících stericky bráněné aminy, jsou schopné odolat teplotám až do 150 °C bez puchýřkování.

Jako vhodné izokyanát-reaktivní sloučeniny pro kompozice pro reaktivní vstřikovací formování jsou v patentech Spojených států amerických č. 4 794 129, 4 935 460, 4 983 659, 5 055 134, 5 114 480 a 5 142 013 popsány různé sloučeniny s iminovými funkčními skupinami obsahující enamin, včetně aldiminů. Tyto sloučeniny představují obvykle buďto prodlužovače řetězce nebo předpolymery v popsáných polymočovinových kompozicích a vždy se používají v kombinaci s aromatickými aminy, jako je například diethyltoluendiamin (DETDA). I když tyto odkazy obecně naznačují, že tyto reakční systémy, obsahující aromatický amin a buďto sloučeninu s iminovou funkcí nebo obsahující enamin, mohou být vhodné pro strukturální RIM (SRIM), nejsou zde uvedeny žádné příklady, které by tuto skutečnost potvrdzovaly.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout tvarované výrobky (součásti) metodou SRIM, založené na systému, majícím pouze alifatické aldiminy jako močovintvorné prodlužovače řetězců. Podle vynálezu bylo zjištěno, že není nutná další močovintvorná sloučenina, jakou je například aromatický amin, k tomu, aby se postupem SRIM vyrobily pomocí aldiminů jako prodlužovačů řetězců polyuretan-močovinové tvarované výrobky, které mají vysokou odolnost vůči teple. Tato skutečnost je zcela překvapující z toho důvodu, že se dosud předpokládalo, že k výrobě polyuretan-močovinových kompozitních produktů s vysokou odolností vůči teple je nezbytné použít aromatický amin (nebo jinou močovintvornou

sloučeninu).

Kompozice podle tohoto vynálezu obsahuje asi 20 až 40 dílů složek s aldiminovou (alifatickou) funkční skupinou reaktivní s isokyanátem, a asi 60 až 80 dílů složek s hydroxylovou funkční skupinou reaktivní s isokyanátem. Z těchto kompozic se získají kompozitní produkty s fyzikálními vlastnostmi srovnatelnými s vlastnostmi kompozitních produktů vyrobených z tradičních kompozic obsahujících aromatický amin, jako je například Ethacure-300 (dimethylthiotoluendiamin). Rovněž je překvapující, že kompozitní produkty SRIM, vyrobené z kompozic s aldiminem podle tohoto vynálezu, vykazují odolnost vůči vyšším teplotám a zejména schopnost povrchu odolávat těmto teplotám bez puchýřování, což je srovnatelné s kompozitními produkty SRIM obsahující aromatický amin.

Rovněž bylo podle předmětného vynálezu zjištěno, že použití alifatických aldiminů jako prodlužovačů řetězce, místo aromatických aminů, zvyšuje tažnost materiálu. Tato skutečnost je důležité z hlediska deformačních vlastností materiálu.

Tento vynález je zaměřen na zlepšení postupu výroby tvarovaných výrobků postupem SRIM, které mají vynikající vlastnosti při vysokých teplotách, a které vykazují malé nebo žádné puchýřování při vystavení působení teplot až 150 °C. Tento postup je možno použít pro výrobu vodorovných, jakož i svislých součástí automobilů. Postup podle předmětného vynálezu zahrnuje provedení následujících stupňů :

(A) vytvoření formy s dutinou uvnitř, pro tvarování tvarovaného výrobku vyztuženého vlákny, přičemž alespoň část dutiny formy vymezuje povrch dutiny formy vůči povrchu lisovaného předmětu,

(B) položení jedné vrstvy nebo více vrstev vláknité vyztužující rohože na povrch dutiny formy,

(C) uzavření formy,

(D) vstřikování reakční směsi postupem RIM do uvedené dutiny formy,

(E) ponechání reakční směsi plnému proreagování a vyjmutí výsledného tvarovaného výrobku z formy, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, že použitá reakční směs obsahuje :

(1) jeden nebo více polymethylenpoly(fenylisokyanátů)

(i) s obsahem diisokyanátu od 25 do maximálně 50 % hmotnostních

(ii) s obsahem maximálně asi 2 % hmotnostní 2,4 -methylenbis(fenylisokyanátu), a

(iii) s obsahem maximálně asi 0,5 % hmotnostního 2,2 -methylenbis(fenylisokyanátu) a

(2) směs sloučenin obsahujících aktivní vodík, která obsahuje :

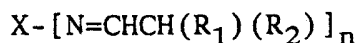
(a) alespoň jeden polyetherpolyol s hydroxylovou funkčností v rozmezí od 2 do 8 a molekulovou hmotností od 350 do maximálně 1800,

(b) alespoň jednu organickou látku s hydroxylovými funkčními skupinami obsahující 2 až 8 hydroxylových skupin a mající molekulovou hmotnost nižší než 350, přičemž složky (2)(a) a (2)(b) jsou použity v hmotnostním poměru od asi 10 : 1 do asi 1 : 10,

(c) maximálně 45 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b) a (c) jedné nebo více sloučenin obsahujících aktivní vodík, která má molekulovou hmotnost

1800 nebo více, a

(d) od asi 20 % hmotnostních do asi 40 %
hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b), (c) a (d)
jednoho nebo více aldiminů obecného vzorce :



ve kterém :

X představuje organickou skupinu s valencí n získanou odstraněním aminoskupin z organického polyaminu obsahujícího (cyklo)alifaticky vázané aminoskupiny,

R_1 a R_2 mohou být totožné nebo rozdílné a představují organické skupiny, které jsou inertní vůči isokyanátovým skupinám při teplotách 100°C nebo nižších, nebo R_1 a R_2 spolu s β -uhlíkovým atomem vytvářejí cykloalifatický nebo heterocyklický kruh, a

n představuje celé číslo s hodnotou alespoň 2, přičemž množství složek (2)(a), (2)(b), (2)(c) a (2)(d) celkem tvoří 100 % hmotnostních, přičemž složky (1) a (2) jsou přítomny v takových množstvích, aby isokyanátový index byl v rozmezí od asi 70 do asi 130.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží tvarované výrobky vyrobené uvedeným postupem.

Ve výhodném provedení se předmětný vynález týká zlepšeného postupu přípravy tvarovaných výrobků vyztužených vláken s povrchem třídy A. Tento zlepšený postup je zahrnuje :

(A) vytvoření formy s dutinou uvnitř, pro tvarování tvarovaného výrobku vyztuženého vlákna, přičemž alespoň část dutiny formy vymezuje povrch dutiny formy vůči povrchu lisovaného předmětu,

(B) položení jednoho nebo více vláknových povrchových závojų na povrch dutiny formy,

(C) položení jedné vrstvy nebo více vrstev vláknové vyztužující rohože na povrch dutiny formy,

(D) položení jednoho nebo více vláknových povrchových závojų přes uvedenou vláknovou rohož,

(E) uzavření formy,

(D) vstřikování reakční směsi postupem RIM do uvedené dutiny formy,

(E) ponechání reakční směsi plnému proreagování a vyjmutí výsledného tvarovaného výrobku z formy, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, že použitá reakční směs obsahuje :

(1) jeden nebo více polymethylenpoly(fenylisokyanátů)

(i) s obsahem diisokyanátu od 25 % do maximálně 50 % hmotnostních,

(ii) s obsahem maximálně asi 2 % hmotnostní 2,4 -methylenbis(fenylisokyanátu), a

(iii) s obsahem maximálně asi 0,5 % hmotnostního 2,2 -methylenbis(fenylisokyanátu) a

(2) směs sloučenin obsahujících aktivní vodík, která obsahuje :

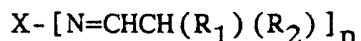
(a) alespoň jeden polyetherpolyol s hydroxylovou funkčností v rozmezí od 2 do 8 a s molekulovou hmotností od 350 do pod 1800,

(b) alespoň jednu organickou látku s hydroxylovými funkčními skupinami obsahující 2 až 8 hydroxylových skupin a mající molekulovou hmotnost maximálně 350, přičemž složky (2)(a) a (2)(b) jsou použity v hmotnostním poměru od asi 10 : 1 do asi 1 : 10,

(c) maximálně 45 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b) a (c) jedné nebo více sloučenin, obsahujících aktivní vodík, která má molekulovou hmotnost

1800 nebo vyšší, a

(d) od asi 20 % hmotnostních do asi 40 %
 hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b), (c) a (d)
 jednoho nebo více aldiminů obecného vzorce :



ve kterém :

X představuje organickou skupinu s valencí n získanou odstraněním aminoskupin z organického polyaminu obsahujícího (cyklo)alifaticky vázané aminoskupiny,

R_1 a R_2 mohou být totožné nebo rozdílné, přičemž představují organické skupiny, které jsou inertní vůči isokyanátovým skupinám při teplotách 100°C nebo nižších, nebo R_1 a R_2 spolu s β -uhlíkovým atomem vytvářejí cykloalifatický nebo heterocyklický kruh, a

n představuje celé číslo s hodnotou alespoň 2, přičemž množství složek (2)(a), (2)(b), (2)(c) a (2)(d) celkem tvoří 100 % hmotnostních, a složky (1) a (2) jsou přítomny v takových množstvích, aby isokyanátový index byl v rozmezí od asi 70 do asi 130.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží tvarované výrobky vyrobené uvedeným postupem.

Tvarované výrobky s povrchem třídy A, vyrobené výše uvedeným postupem představují jedno z výhodných provedení podle tohoto vynálezu.

Některé ze sloučenin (1), (2)(a), (2)(b) a (2)(c), výhodně použité podle vynálezu, jsou z dosavadního stavu techniky běžně známé. Uvedené isokyanáty, látky s hydroxylovými funkčními skupinami a látky obsahující

aktivní vodík s relativně vysokou molekulovou hmotností jsou popsány v patentu Spojených států amerických č. 4 792 576, sloužící jako odkazový materiál.

Výchozími polyisokyanátovými složkami (1), které jsou vhodné pro použití v tomto vynálezu, jsou polymethylen-poly(fenylisokyanáty)

(i) s obsahem diisokyanátového podílu od 25 % hmotnostních do maximálně 50 % hmotnostních,

(ii) obsahující méně než 2 % hmotnostní

2,4 -metylen-bis(fenylisokyanátu), a

(iii) obsahující maximálně 0,5 % hmotnostního 2,2 -metylenbis(fenylisokyanátu).

Tyto isokyanáty mají obecně obsah isokyanátových skupin v rozmezí od 25 % hmotnostních do 35 % hmotnostních, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 27 % hmotnostních do 32 % hmotnostních.

Směs sloučenin (2) obsahujících aktivní vodík použitá podle tohoto vynálezu, musí zahrnovat

(a) polyetherpolyol s molekulovou hmotností od 350 do méně než 1800 a

(b) polyhydroxy látku s molekulovou hmotností pod 350, přičemž obsahovat

(c) až do 45 % hmotnostních jedné nebo více sloučenin obsahujících aktivní vodík s molekulovou hmotností více než 1800 a s funkčností 2 až 8.

Tato směs sloučenin obsahujících aktivní vodík rovněž zahrnuje

(d) 20 % až 40 % hmotnostních jednoho nebo více aldiminů. S výjimkou aldiminových sloučenin se dává přednost tomu, aby ve směsi sloučenin, obsahujících aktivní vodík, nebyly přítomny další močovnotvorné sloučeniny, zejména

sloučeniny, obsahující aromaticky vázané aminové skupiny.

Jako složky (2)(a) se se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu používají polyethery s molekulovou hmotností od 350 do 1800, obsahující dvě až čtyři hydroxylové skupiny. Vhodné polyethery jsou z dosavadního stavu techniky známé, přičemž se získají například polymerizací epoxidů, jako je například ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid, tetrahydrofuran, styrenoxid nebo samotný epichlorhydrin, například v přítomnosti BF_3 , nebo chemickou adicí těchto epoxidů, provedenou případně ve směsi nebo s následně přidávanými výchozími složkami majícími reaktivní vodíkové atomy. K takovýmto výchozím složkám patří voda, alkoholy nebo aminy, jako jsou například ethylenglykol, 1,3- nebo 1,2- propylenglykol, trimethylol propanglycerin, 4,4 -dihydroxydifenylpropan, anilin, amoniak, ethanolamin, a ethylendiamin.

V tomto vynálezu se rovněž používají sloučeniny (2)(b), které obsahují alespoň dvě hydroxylové skupiny a jejichž molekulová hmotnost je menší než 350. Tyto látky ve výhodném provedení obsahují 2 nebo 3 hydroxylové skupiny. Rovněž se může použít směs různých sloučenin obsahujících alespoň dvě hydroxylové skupiny a molekulovou hmotnost nižší než 350. Jako příklad takovýchto sloučenin s nízkou molekulovou hmotností je možno uvést ethylenglykol, 1,2- a 1,3-propylenglykol, 1,4- a 2,3-butylenglykol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-oktandiol, neopentylglykol, 1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan, 2-methyl-3-propandiol, dibrombutendiol (patent Spojených států amerických č. 3 723 392), glycerol, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol, trimethylolethan, pentaerytritol, chinit, manit, sorbit, diethylenglykol, triethylenglykol,

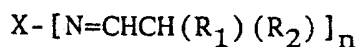
tertraethylenglykol, vyšší polyethylenglykoly s molekulovou hmotností nižší než 350, dipropylenglykol, vyšší polypropylenglykoly s molekulovou hmotností nižší než 350, dibutylenglykol, vyšší polybutylenglykoly s molekulovou hmotností nižší než 400, 4,4 -dihydroxydifenylpropan, dihydroxymethylhydrochinon a podobné další látky.

Při praktické aplikaci tohoto vynálezu je možno použít dalších polyolů s molekulovou hmotností nižší než 350, včetně esterdiolů, diolurethanů, a diolmočovinných stejného druhu jako jsou látky uvedené v patentu Spojených států amerických č. 4 972 576, sloužící jako odkazový materiál.

Pro některé účely může být výhodné použít polyoly obsahující sulfonátové nebo fosfonátové skupiny (DOS 2 710 372), jako je například adukt hydrogensířičitanu s 1,4-butendiolem, nebo produkt jeho alkoxylace.

Isokyanátové reaktivní materiály s vyšší molekulovou hmotností, použité jako vhodná složka (2)(c) podle předmětného vynálezu jsou v oboru polyurethanů známé, přičemž zahrnují látky obsahující hydroxylovou skupinu. Ve výhodném provedení podle vynálezu se používají polyethery s relativně vyšší molekulovou hmotností, které mají molekulovou hmotnost vyšší než 1800 a 2 až 4 hydroxylové funkční skupiny. Uvedené molekulové hmotnosti představují číselné průměrné molekulové hmotnosti (M_n) a jsou stanoveny analýsou koncových skupin (OH číslo).

Podstata předmětného vynálezu spočívá v použití alespoň jednoho aldiminu, odpovídajícího obecnému vzorci :



ve kterém :

X představuje organickou skupinu s valencí n získanou odstraněním aminoskupin z organického polyaminu obsahujícího (cyklo)alifaticky vázané aminoskupiny,

R_1 a R_2 mohou být totožné nebo rozdílné, přičemž představují organické skupiny, které jsou inertní vůči isokyanátovým skupinám při teplotách 100°C nebo nižších, nebo R_1 a R_2 spolu s β -uhlíkovým atomem vytvářejí cykloalifatický nebo heterocyklický kruh, a

n představuje celé číslo s hodnotou alespoň 2,

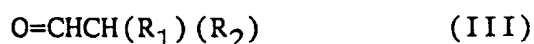
Vhodnými aldiminy pro použití v kombinaci se směsí složek obsahujících vodík jsou takové látky, které se připraví z aldehydu a polyaminů obsahujících dvě nebo více cykloalifaticky vázaných primárních aminových skupin, ve výhodném provedení 2 až 6 a ještě lépe 2 až 4 cykloalifaticky vázané primární aminové skupiny. Ke vhodným polyaminům patří takové sloučeniny, které mají molekulovou hmotnost nižší než 400. Jako příklad těchto polyaminů je možno uvést takové sloučeniny, ve kterých jsou aminové skupiny vázány na alifatické a/nebo cykloalifatické atomy.

Tyto sloučeniny se připravují známým způsobem reakcí primárních polyaminů, odpovídajících vzorci



ve kterém X a n mají stejný význam jako bylo definováno výše,

s aldehydy obecného vzorce :



ve kterém R_1 a R_2 mají stejný význam jako bylo definováno výše.

Vhodnými výchozími polyaminy s nízkou molekulovou hmotností jsou tetramethylendiamin, ethylendiamin, 1,2- a 1,3-propandiamin, 2-methyl-1,2-propandiamin, 2,2-dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- a 1,4-butandiamin, 1,3- a 1,5-pentandiamin, 2-methyl-1,5-pentandiamin, 1,6-hexandiamin, 1,7-heptandiamin, 1,8-oktandiamin, 1,9-nonandiamin, 1,10-dekandiamin, 1,11-dodekandiamin, 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexan, bis-(4-aminocyklohexyl)-methan, bis-(4-amino-3-methylcyklohexyl)methan, 1,2- a/nebo 1,4-cyklohexandiamin, 1,3-bis(methylamino)cyklohexan, 1,3-diamino-4-methylcyklohexan, 1,8-p-menthandiamin, hydrazin, hydrazidy semikarbazidokarboxylových kyselin, bis-hydrazidy, bis-semikarbazidy, N,N,N-tris-(2-aminoethyl)amin, guanidin, N-(2-aminoethyl)1,3-propandiamin, a podobné další sloučeniny.

Výhodnými polyaminy jsou 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexan (isoforondiamin nebo IPDA), bis-(4-aminocyklohexyl)methan, 1,3-diamino-4-methylcyklohexan, 1,6-diaminohexan, 2-methyl-1,5-pentamethylendiamin a ethylendiamin.

K příkladům vhodných aldehydů patří isobutyraldehyd, 2-ethylhexanal, 2-methylbutyraldehyd, 2-ethylbutyraldehyd, 3-methylvaleraldehyd, 2,3-dimethyl valeraldehyd, 2-methylundecanal a cyklohexankarboxyaldehyd. Výhodným

aldehydem je isobutyraldehyd.

Aldiminy je možno připravit známým způsobem reakcí polyaminů s aldehydy buď ve stechiometrických množstvích nebo za přebytku aldehydu. Přebytek aldehydu a vznikající voda se mohou odstranit destilací. Tuto reakci je možno provést v rozpouštědle, přičemž tímto rozpouštědlem je jiné rozpouštědlo než ketony. Po ukončení reakce je možno toto rozpouštědlo oddestilovat.

K vyztužovacím rohožím, vhodným pro tento vynález, patří skleněné rohože, polyesterové rohože, polyamidové rohože, jako jsou rohože kevlarové, a rohože vyrobené z jakéhokoliv vláknového materiálu. Ve výhodném provedení podle vynálezu se používá skleněných rohoží, přičemž zvláště výhodné jsou skleněné rohože se souvislými prameny. Obvykle výhodné rohože jsou popsány v patentu Spojených států amerických č. 4 792 576. I když rohože, použité v příkladech tohoto vynálezu jsou rohože s nahodilými spojitými prameny vyrobené ze svazků skleněných vláken, rovněž se mohou používat tkané a orientované rohože, jako jsou uniaxiální nebo triaxiální rohože. Podle hmotnosti určité zvolené rohože se může použít více než jedna vrstva rohože, přičemž účelem je dosažení požadované hmotnosti. Ve výhodném provedení podle vynálezu je přítomen dostatečný počet rohoží, přičemž tyto rohože tvoří 15 % hmotnostních až 60 % hmotnostních celkové hmotnosti tvarovaného produktu, nejvýhodněji 40 % až 60 % hmotnostních celkové hmotnosti tvarovaného produktu.

Podle jednoho z výhodných provedení podle vynálezu, podle kterého se povrchy třídy A produkují výhodným postupem SRIM, se při tomto postupu použijí vyztužovací rohože, které

jsou popsány výše, a vláknový povrchový závoj. Na plochu dutiny formy se položí jeden vláknový povrchový závoj (nebo více těchto závojů), na něj nebo na ně se umístí jedna vrstva vláknité vyztužovací rohože (nebo více těchto rohoží), na tuto vrstvu se umístí opět jeden vláknový povrchový závoj (nebo více těchto závojů), forma se uzavře a postup pokračuje jako základní postup SRIM.

Vláknové povrchové závoje jsou běžně na trhu k dispozici. Všeobecně je známo, že závoje vytvářející povrch (nebo rohože) jsou vysoce zvlákněné polyestery nebo skleněná vlákna, které jsou používány hlavně k vytvoření hladkého povrchu na vyztužených plastových laminátech. Obvykle se nedává přednost vláknovým povrchovým závojem z polyesterových vláken, protože bývají dražší než závoje ze skleněných vláken, a kromě toho mají sklon k posouvání během lisování. Proto se dává přednost závojem ze skleněných vláken. Vzhledem k výše uvedenému patří k výhodným komerčním povrchovým vláknovým závojem závoje ze skleněných vláken typu Surmat SF 100 firmy Nicofibers, závoje Schmelzer Industries, skleněné závoje Viledon od firmy Freudenberg. Ve výhodném provedení podle vynálezu se vláknové povrchové závoje používají v množství odpovídajícímu alespoň $0,01 \text{ g/cm}^2$. V závislosti na hmotnosti konkrétního zvoleného závojového materiálu je možno použít více než jedné vrstvy tohoto vláknového povrchového závoje tak aby se dosáhlo výhodné hmotnosti. Horní mez této hmotnosti je obecně dána ekonomickými důvody. Povrchový vláknový závoj se klade na povrch formy a v podstatě stejné množství se umístí na vyztužující rohož. Podle nejvýhodnějšího provedení se na povrch formy a na vyztužující rohož klade přesně stejná hmotnost tohoto povrchového závoje, protože jestliže se použijí značně rozdílné hmotnosti tohoto závoje, může dojít

k deformaci tvarovaného výrobku.

Pro povrchy třídy A je výhodné, když se použije forma, jejíž dutina je vyleštěna na hodnotu SPI-SPE alespoň 3. Kromě toho se podle výhodného provedení použijí jako vláknové povrchové závoje závoje ze skleněných vláken. V každém kroku (B) a (D) tohoto postupu odpovídá množství použitého povrchového závoje ve výhodném provedení alespoň hodnotě $0,01 \text{ g/cm}^2$. Navíc je množství vyztužující rohože ve výhodném provedení podle vynálezu alespoň $0,05 \text{ g/cm}^2$ a nejlépe $0,1 \text{ g/cm}^2$. Vhodné celkové množství povrchového závoje a vyztužující rohože je takové, aby celkové množství vláken ve tvarovaném výrobku odpovídalo 15 % hmotnostním až 45 % hmotnostním a nejlépe 20 % až 35 % hmotnostním z celkové hmotnosti tvarovaného výrobku. Při zavedení reakční směsi do formy, vyplní tato směs její dutinu, současně impregnuje vyztužnou rohož a stlačí závoj do těsného styku s povrchem dutiny formy.

Obecně je možno uvést, že konečná tloušťka tvarovaného výrobku není větší než 0,3 centimetru. Povrch výrobku je kvality třídy A a modul pružnosti v ohybu tvarovaného výrobku je větší než 5 171,25 MPa. Tento tvarovaný výrobek je nakonec schopen odolávat teplotám v širokém rozmezí až do asi 150°C .

Podle uvedeného vynálezu je možno rovněž použít katalyzátory. Ke vhodným katalyzátorům patří běžně známé a používané katalyzátory, například terciární aminy, jako je například triethylamin, tributylamin, N-methylmorfolin, N-ethylmorfolin N-kokomorfolin, N,N,N,N-tetramethylethylen diamin, 1,4-diazabicyklo(2,2,2)oktan,

1,5-diazabicyklo-5,4,0-undec-5-en,
N-methyl-N -dimethylaminoethylpiperazin,
N,N-dimethylbenzylamin, bis-(N,N-diethylaminoethyl)adipát,
N,N-diethylbenzylamin, pentamethyldiethylentriamin,
N,N-dimethylcyklohexylamin,
N,N,N ,N -tetramethyl-1,3-butandiamin,
N,N-dimethyl- β -fenylethylamin, 1,2-dimethylimidazol
a 2-methylimidazol.

Jako příklad terciárních aminů, obsahujících vodíkový atom schopný reakce s isokyanátovými skupinami, je možno uvést triethanolamin, triisopropanolamin, N-methyldiethanolamin, N,N-ethyldiethanolamin, N,N-dimethylethanolamin a jejich reakční produkty s alkylenoxidy, jako je například propylenoxid a/nebo ethylenoxid.

Jinými vhodnými katalyzátory jsou silanaminy, které mají vazby uhlík-křemík druhu stejného typu jako je to uvedeno v německém patentu č. 1 229 290. Mezi tyto látky je možno zařadit 2,2,4-trimethyl-2-silanmorfolin, a 1,3-diethylaminomethyltetramethyldisiloxan.

Jako katalyzátory se rovněž mohou použít bazické látky obsahující dusík, jako jsou tetraalkylamoniumhydroxidy, alkalické hydroxidy, jako je například hydroxyd sodný, alkalické fenoláty, jako je například fenolát sodný, alkalické alkoholáty, jako je například methylát sodný, a hexahydrotriaziny.

Jako katalyzátorů je možno rovněž použít organokovových sloučenin, zejména organocínových sloučenin. K výhodným organocínovým sloučeninám patří cínaté soli

karboxylových kyselin, jako je například octan cínatý, oktoát cínatý, ethylhexanoát cínatý a laurát cínatý, dále dialkylové soli cínu s karboxylovými kyselinami, jako je například diacetát dibutylcínu, dilaurát dibutylcínu, maleát dibutyl cínu nebo diacetát dioktylcínu.

Další příklady vhodných katalyzátorů a podrobnosti o způsobu jejich působení je možno nalézt v publikaci *Kunststoff Handbuch, sv. VII, Vieweg a Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mnichov 1966, str. 96-102.*

Obecně se tyto katalyzátory používají v množstvích od asi 0,001 % hmotnostního do asi 10 % hmotnostních, vztaženo na množství reaktivní isokyanátové sloučeniny.

Rovněž se mohou použít povrchově aktivní přísady. Jako příklad emulgátorů je možno uvést sodné soli sulfonátů ricinového oleje nebo i mastných kyselin nebo soli mastných kyselin s aminy, jako je například diethylaminoleát nebo stearát diethanolaminu. Jako povrchově aktivní přísady se rovněž mohou použít amonné soli sulfonových kyselin, jako je například dodecylbenzensulfonová kyselina, nebo dinaftylmethandisulfonová kyselina, nebo i mastných kyselin, jako je kyselina ricínolejová, nebo polymerních mastných kyselin.

Rovněž je možno podle vynálezu použít pigmenty nebo barviva a činidla proti vznícení, které jsou samy o sobě z dosavadního stavu techniky běžně známé, jako jsou například tris-chloroethylfosfát nebo fosforečnan amonný a polyfosforečnany a retardant hoření Mobil Antiblaze 19. Rovněž se mohou použít stabilizátory proti vlivům stárnutí a povětrnostním účinkům, plastifikátory a látky

s fungicidními a baktericidními účinky a plnidla, jako je například slída, síran barnatý, křemelina, saze nebo upravená křída.

Rovněž je výhodné podle vynálezu použít tak zvaných vnějších a/nebo vnitřních separačních činidel. Ke vhodným separačním činidlům patří činidla popsaná v patentech Spojených států amerických č. 4 585 803, 4 581 386 a 4 519 965, která zde slouží jako odkazový materiál. Rovněž jsou vhodná interní separační činidla, popsaná v DOS 1 953 637 a 2 121 670.

Příklady provedení vynálezu

Způsob výroby tvarovaných výrobků s vysokou tepelnou odolností, vyrobených strukturálním reaktivním vstřikovacím tvarováním a tvarované výrobky takto vyrobené budou blíže ilustrovány s pomocí následujících příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu. V těchto příkladech jsou všechny díly a procenta uvedeny jako díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Experimentální postup syntézy 1,6-diaminohexan-N,N - di(2-methylpropylidenu).

Do pětilitrové baňky se čtyřmi hrdly, vybavené vrchním míchadlem, Dean-Starkovým zachycovačem, přidávací nálevkou a vstupem dusíku s termočlánkem se vložilo 1304 g (což je 18,072 mol) isobutyraldehydu. Dále se 1000 gramů (což odpovídá 8,605 mol) 1-6-hexandiaminu rozpustilo ve 248 gramech vody a roztok se nalil do přidávací nálevky. Po propláchnutí systému dusíkem se roztok hexandiaminu za

míchání pomalu přidával do isobutyraldehydu. Teplota se řídila tak, aby nepřestoupila 30°C. Reakční směs se míchala po dobu jedné hodiny při teplotě okolí a pak se ponechala stát bez míchání. Po jedné hodině se ze spodku baňky odtáhlo 450 ml vody. Teplota se pak zvýšila na 35° C a zbytková voda se za mírného vakua oddestilovala. Po 3 hodinách při vakuu < 266 Pa bylo infračervenou spektroskopií (IR) zjištěno, že voda byla úplně odstraněna. Metodou IR analýzy bylo rovněž zjištěno, že není přítomen nezreagovaný amin.

P ř í k l a d y 1 - 8

Systémy urethan-močovina

Urethanové systémy, popisované v každém příkladu byly zpracovány na zařízení Hennecke HK-245 s míchací hlavou 10 MM Kraus Maffei. Směs byla vstříkována do ocelového prostředku 38,1 x 38,1 x 0,31 cm, upevněného v lisu 30 tun. Teplota materiálu byla udržována na 32,2 °C a teplota dutiny formy na 85 °C. Složky byly smíchány v příslušném hmotnostním poměru za tlaku asi 13790 kPa. Před vstříkáním byla forma vyčištěna čisticím na bázi N-methylpyrrolidonu. Povrch formy byl opatřen základním nátěrem voskové pasty Chemtrend R2080 a lehkým postříkem Chemtrend CT-2006. Do formy byl vloženo pět vrstev rohože ze skelných vláken se souvislými prameny 0,06 g/cm² (Owens Corning M-8610), načež byla vstříkována chemická směs. V příkladech 1-4 nebyla použita výztužná rohož. Po 2 minutách byl výrobek vyjmut z formy, aniž by v něm zůstaly nějaké zbytky.

V těchto příkladech byly použity následující směsi polyolů :

Směs polyolů A :

směs obsahující

(i) 30 dílů hmotnostních aduktu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností asi 425,

(ii) 20 dílů hmotnostních aduktu ethylendiaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 356,

(iii) 20 dílů hmotnostních aduktu monoethanolaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 240,

(iv) 30 dílů hmotnostních Ethacure 300: což je směs 3,5-dimethylthio-2,4-toluendiaminu a 3,5-dimethylthio-2,6-toluendiaminu od firmy Ethyl Corporation.

Směs polyolů B :

směs obsahující

(i) 30 dílů hmotnostních aduktu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností asi 425,

(ii) 20 dílů hmotnostních aduktu ethylendiaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 356,

(iii) 20 dílů hmotnostních aduktu monoethanolaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 240,

(iv) 30 dílů hmotnostních 2-methyl-1,5-diaminopentan-N,N -di(methylpropylidenu) (připraveného reakcí isobutyraldehydu a 2-methyl-(1,5-pentandiaminu).

Směs polyolů C :

směs obsahující

(i) 30 dílů hmotnostních aduktu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností asi 425,

(ii) 20 dílů hmotnostních aduktu ethylendiaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 356,

(iii) 20 dílů hmotnostních aduktu monoethanolaminu

a propylenoxidu s molekulovou hmotností 240,

(iv) 30 dílů hmotnostních

1,6-diaminohexan-N,N -di(2-methylpropylidenu) (připraveného reakcí isobutyraldehydu a 1,6-hexandiaminu jak je popsáno výše.

Směs polyolů D :

směs obsahující

(i) 30 dílů hmotnostních aduktu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností asi 425,

(ii) 20 dílů hmotnostních aduktu ethylendiaminu a propylen oxidu s molekulovou hmotností 356,

(iii) 20 dílů hmotnostních aduktu monoethanolaminu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 240,

(iv) 30 dílů hmotnostních
4,4 -metylenbis(cyklohexylamin)
N,N -di(2-methylpropylidenu) (připraveného reakcí isobutyraldehydu a 4,4 -metylenbis(cyklohexylaminu)).

Katalyzátor A (Kat A) :

triethylendiamin, komerčně dostupný pod označením Dabco 33LV od firmy Air Products.

Katalyzátor B (Kat B) :

produkt SA 610-50, komerčně dostupný od firmy Air Products; 1,5-diazobicyklo-5,4,0-undec-5-en.

ISO :

polymethylenpoly(fenylisokyanát) s obsahem diisokyanátu asi 43 % hmotnostních, obsahující 2,2 % hmotnostního 2,4 -metylenbis-(fenylisokyanátu) a 39,9 % hmotnostního 4,4 -metylenbis-(fenylisokyanátu). Tento isokyanát obsahuje 32 % hmotnostních isokyanátových skupin a má při 25°C

viskozitu 203 mPa.s.

M8610 :

rohož ze skleněných vláken se spojitými vlákny od firmy Owens Corning Fiberglass. Každá jednotlivá rohož váží 0,03 g/cm².

Činidlo pro snadné vyjímání z formy CT-2006 :

vosková emulze na bázi nafty, produkt komerčně dostupný od firmy Chemtrend.

Činidlo pro snadné vyjímání z formy R-2080 :

vosková emulze na bázi nafty, produkt komerčně dostupný od firmy Chemtrend.

Tyto materiály byly kombinovány tak, aby poskytly různé strany B, jak znázorněno v tabulce 1 dále. Katalyzátory byly smíšeny v potřebném množství se směsí polyolů.

T A B U L K A 1
Komposice

Příklad	Polyol A	Polyol B	Polyol C	Polyol D	Katal. A	Katal. B
1	100				0,5	0,5
2		100			0,5	0,5
3			100		0,5	0,5
4				100	0,5	0,5
5	100				0,5	0,5
6		100			0,5	0,5
7			100		0,5	0,5
8				100	0,5	0,5

Tyto strany B pak reagovaly s isokyanátem v hmotnostních poměrech, uvedených níže, případně s použitím vyztužovacích rohoží (viz tabulka 2 dále). Hmotnostní poměry isokyanátu ke směsi polyolů, kde směs obsahovala katalyzátor byly tyto :

Příklad 1 a 5 124 : 100
Příklad 2, 3, 6 a 7 123 : 100
Příklad 4 a 8 113 : 100

T A B U L K A 2

Příklad	Vyztužení	Množství (g/cm ²)
1	ne	
2	ne	
3	ne	
4	ne	
5*	ano	0,33
6*	ano	0,33
7*	ano	0,33
8*	ano	0,33

* V příkladech 5 až 8 bylo použito 5 rohoží, každá o plošné hmotnosti 0,066 g/cm², k docílení celkové hmotnosti 0,33 g/cm².

Vyrobené vzorky byly zkoušeny na pevnost v tahu (ASTM D-038), modul pružnosti v ohybu (ASTM D-790), hustotu (ASTM D-792), a teplotní deformaci (ASTM D648). Odolnost povrchu vůči teplotě byla zkoušena přiložením pásky citlivé na teplotu (Thermolable od Paper Thermometer Company), která zaznamenává maximální teplotu, jaké byl vzorek vystaven, přičemž byl sledován vzhled povrchu při zahřívání vzorku v pícce s regulovanou teplotou.

T A B U L K A 3
Fysikální vlastnosti

Vzorek	Hustota (g/cm)	Pevnost v tahu (MPa)	Protažení (%)	Pevnost v ohybu (MPa)	Modul ohybu (MPa)	Teplotní deformace (°C)	Odolnost povrchu na teplotu (°C)
1	1,19	46,72	1,5	116,93	3 657,1	220	
2	1,14	66,58	5,5	120,80	3 159,3	198	
3	1,14	66,23	5,4	119,63	3 113,1	211	
4	1,16	71,29	4,3	94,46	1 958,9	176	
5	1,67	257,04	2,2	414,11	15 520,6	>220	177
6	1,58	251,32	2,3	402,32	14 258,9	>220	149
7	1,63	192,78	2,2	320,96	11 976,6	>220	168
8	1,55	234,98	2,2	342,4	12 300,7	>220	168

I když byl vynález podrobně popsán v předchozím detailně, je nutno zdůraznit, že tyto podrobnosti byly uváděny jen pro tento účel a že odborníci pracující v daném oboru mohou provádět různé obměny, aniž by porušili ducha a rozsah vynálezu, s výjimkou omezení daných patentovými nároky.

PRÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD	č.j.	U 63758
		DOŠLO	03. IX. 96

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby výlisků postupem SRIM, který zahrnuje následující stupně :

(A) vytvoření formy s dutinou uvnitř, pro tvarování tvarovaného výrobku vyztuženého vláknou metodou SRIM, přičemž alespoň část dutiny formy vymezuje povrch dutiny formy vůči povrchu lisovaného předmětu,

(B) položení jedné vrstvy nebo více vrstev vláknité vyztužující rohože na povrch dutiny formy,

(C) uzavření formy,

(D) vstřikování reakční směsi postupem RIM do uvedené dutiny formy,

(E) ponechání reakční směsi plnému proreagování a vyjmutí výsledného tvarovaného výrobku z formy, vyznačující se tím, že, že použitá reakční směs obsahuje :

(1) jeden nebo více polymethylenpoly(fenylisokyanátů

(i) s obsahem diisokyanátu od 25 % do maximálně 50 % hmotnostních

(ii) s obsahem maximálně asi 2 % hmotnostní 2,4 -methylenbis(fenylisokyanátu), a

(iii) s obsahem maximálně asi 0,5 % hmotnostního 2,2 -methylenbis(fenylisokyanátu) a

(2) směs sloučenin obsahujících aktivní vodík, která obsahuje :

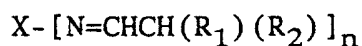
(a) alespoň jeden polyetherpolyol s hydroxylovou funkčností v rozmezí od 2 do 8 a molekulovou hmotností od 350 do maximálně 1800,

(b) alespoň jednu organickou látku s hydroxylovými funkčními skupinami obsahující 2 až 8 hydroxylových skupin a mající molekulovou hmotnost nižší než 350,

příčemž složky (2)(a) a (2)(b) jsou použity v hmotnostním poměru od asi 10 : 1 do asi 1 : 10,

(c) maximálně 45 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b) a (c) jedné nebo více sloučenin obsahujících aktivní vodík, která má molekulovou hmotnost 1800 nebo více, a

(d) od asi 20 % hmotnostních do asi 40 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b), (c) a (d) jednoho nebo více aldiminů obecného vzorce :



ve kterém :

X představuje organickou skupinu s valencí n získanou odstraněním aminoskupin z organického polyaminu obsahujícího (cyklo)alifaticky vázané aminoskupiny,

R_1 a R_2 mohou být totožné nebo rozdílné a představují organické skupiny, které jsou inertní vůči isokyanátovým skupinám při teplotách 100°C nebo nižších, nebo R_1 a R_2 spolu s β -uhlíkovým atomem vytvářejí cykloalifatický nebo heterocyklický kruh, a

n představuje celé číslo s hodnotou alespoň 2, přičemž množství složek (2)(a), (2)(b), (2)(c) a (2)(d) celkem tvoří 100 % hmotnostních, přičemž složky (1) a (2) jsou přítomny v takových množstvích, aby isokyanátový index byl v rozmezí od asi 70 do asi 130.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený aldimin je zvolen ze skupiny, kterou tvoří 2-methyl-1,5-diaminopentan-N,N -di(2-methylpropyliden), 1,6-diaminohexan-N,N -di(2-methylpropyliden), 4,4 -metylenbis(cyklohexylamin)-N,N -di(methylpropyliden) a jejich směsi.

3. Tvarovaný výrobek připravený postupem podle nároku 1.

4. Způsob výroby tvarovaných výrobků vyztužených vlákny s povrchem třídy A, který zahrnuje následující stupně :

(A) vytvoření formy s dutinou uvnitř, pro tvarování tvarovaného výrobku vyztuženého vlákny, přičemž alespoň část dutiny formy vymezuje povrch dutiny formy vůči povrchu lisovaného předmětu,

(B) položení jednoho nebo více vláknových povrchových závojų na povrch dutiny formy,

(C) položení jedné vrstvy nebo více vrstev vláknové vyztužující rohože na povrch dutiny formy,

(D) položení jednoho nebo více vláknových povrchových závojų přes uvedenou vláknovou rohož,

(E) uzavření formy,

(D) vstřikování reakční směsi postupem RIM do uvedené dutiny formy,

(E) ponechání reakční směsi plnému proreagování a vyjmutí výsledného tvarovaného výrobku z formy,

vyznačující se tím, že použitá reakční směs obsahuje :

(1) jeden nebo více polymethylenpoly(fenylisokyanátů)

(i) s obsahem diisokyanátu od 25 % do maximálně 50 % hmotnostních,

(ii) s obsahem maximálně asi 2 % hmotnostní 2,4 -methylenbis(fenylisokyanátu), a

(iii) s obsahem maximálně asi 0,5 % hmotnostního 2,2 -methylenbis(fenylisokyanátu) a

(2) směs sloučenin obsahujících aktivní vodík, která obsahuje :

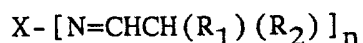
(a) alespoň jeden polyetherpolyol s hydroxylovou

funkčností v rozmezí od 2 do 8 a s molekulovou hmotností od 350 do pod 1800,

(b) alespoň jednu organickou látku s hydroxylovými funkčními skupinami obsahující 2 až 8 hydroxylových skupin a mající molekulovou hmotnost maximálně 350, přičemž složky (2)(a) a (2)(b) jsou použity v hmotnostním poměru od asi 10 : 1 do asi 1 : 10,

(c) maximálně 45 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b) a (c) jedné nebo více sloučenin, obsahujících aktivní vodík, která má molekulovou hmotnost 1800 nebo vyšší, a

(d) od asi 20 % hmotnostních do asi 40 % hmotnostních z celkové hmotnosti složek (a), (b), (c) a (d) jednoho nebo více aldiminů obecného vzorce :



ve kterém :

X představuje organickou skupinu s valencí n získanou odstraněním aminoskupin z organického polyaminu obsahujícího (cyklo)alifaticky vázané aminoskupiny,

R_1 a R_2 mohou být totožné nebo rozdílné, přičemž představují organické skupiny, které jsou inertní vůči isokyanátovým skupinám při teplotách 100°C nebo nižších, nebo R_1 a R_2 spolu s β -uhlíkovým atomem vytvářejí cykloalifatický nebo heterocyklický kruh, a

n představuje celé číslo s hodnotou alespoň 2, přičemž množství složek (2)(a), (2)(b), (2)(c) a (2)(d) celkem tvoří 100 % hmotnostních, a složky (1) a (2) jsou přítomny v takových množstvích, aby isokyanátový index byl v rozmezí od asi 70 do asi 130.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že uvedený aldimin je zvolen ze skupiny, kterou tvoří 2-methyl-1,5-diamino pentan-N,N -di(2-methylpropyliden), 1,6-diaminohexan-N,N -di(2-methylpropyliden), 4,4 -methylenbis(cyklohexylamin)-N,N -di(2-methylpropyliden) a jejich směsi.

6. Tvarovaný výrobek s povrchem skupiny A vyrobený postupem podle nároku 4.

~~Zastupuje :~~

~~Dr. Miloš Všetěčka~~