



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225003

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 12 80
(21) (PV 9029-80)

(51) Int. Cl.³

D 06 N 3/14

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

PLÍČKA EDUARD ing., GOTTWALDOV, VÍLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE,
MIKULA JAROSLAV RNDr., ODSTRČILOVÁ HELENA ing., GOTTWALDOV,
KOSTKA PAVEL ing., NAPAJEDLA

(54) Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry a způsob jeho výroby

Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry na bázi polyuretanového předpolymerního a způsob jeho výroby.

Útvar sestává z podkladové vláknité vrstvy, pěnové vrstvy, případně laminační a krycí vrstvy a spočívá v tom, že polymerní hmota alespoň jedné z vrstev je produktem reakce polyuretanových předpolymerů a vody z plynného prostředí za katalytického působení 0,001 až 5 % hmot. sloučenin, obsahujících terciární dusík, zvláště ze skupiny terciárních aminů nebo jejich směsí, nebo organokovových sloučenin nebo směsí organokovových sloučenin zejména cínu, zinku, kobaltu nebo kadmia se sloučeninami, obsahujícími terciární dusík.

Způsob jeho výroby spočívá v tom, že polyuretanový předpolymer je vytvrzován v tloušťce 0,05 až 1,5 mm při teplotě 90 až 180 °C s výhodou při 120 až 150 °C vodou z plynného média o koncentraci 0,9 až 510 g/m³, obklopujícího předpolymer.

Vynález se týká ohebného plošného útvaru, propustného pro vodní páry, na bázi polyuretanového předpolymeru a způsobu jeho výroby.

Řadu let jsou pro přípravu plošných mikroporéznych fólií nebo vrstvených materiálů, propustných pro vodní páry používány směsi, jejichž základem jsou polyuretanové polymery, které pro tyto aplikace mají ideální zpracovatelské vlastnosti a výtečné mechanicko-fyzikální charakteristiky hotových útvarů. Tyto vlastnosti mohou být v širokém rozmezí měněny, podle specifických požadavků výrobců a zpracovatelů. Volbou surovin, změnami ve skladbě směsí a technologií výroby a zpracování lze syntetizovat materiály v celé škále tuhostí, tvrdostí a mechanických pevností od tvrdých a křehkých po elastické a měkké. Polyuretany proto mají velký rozsah aplikačních možností. Jsou surovinou pro přípravu výrobků objemových i plošných se strukturou kompaktní, porézní, mikroporézní i integrální. Jedním z mnoha použití je výroba uváděných plošných, mikroporéznych útvarů, které jsou ve velkém měřítku zpracovávány v průmyslu obuvnickém, oděvním i galanterním.

Tyto útvary byly do nedávné doby připravovány pouze koagulací polyuretanů. Koagulační způsob vyžaduje práci se zdraví škodlivými rozpouštědly, jejichž exhaláty znečišťují životní prostředí. Nutnost nákladné regenerace rozpouštědel, vysoké pořizovací náklady na zařízení a energetická náročnost technologických postupů jsou další nevýhody této metody. Uvedené nevýhody měly za následek snahu o vyvinutí nových směsí a postupů pro přípravu mikroporéznych útvarů bez použití rozpouštědel.

Tak vznikl nový směr, založený na nánosování bezrozpouštědlových směsí, které jsou vytvrzovány a nadouvány za zvýšené teploty v časově krátkém pracovní cyklu. Bezrozpouštědlové směsi jsou tvořeny reaktivními komponentami, které je buď nutné těsně před nánosováním smíchat v míchací hlavě, což vyžaduje náročné strojní zařízení s velmi přesným dávkováním, nebo lze některou z komponent blokovat.

Blokovat izokyanátové složky směsi se příliš neosvědčilo. Blokovadlo působí ve vytvrzované směsi jako balast, znečišťuje výrobní prostředí, viskozita směsí je poměrně vysoká, mechanické vlastnosti vytvrzených útvarů nejsou příliš dobré. Podstatně lepší jsou směsi s blokovanými prodlužovadly, kterými jsou polyamidy, alkanolaminy nebo jejich směsi blokované kyslíčnickem uhlíčitým. Jednoduchým výrobním postupem se podařilo připravit směs prakticky neomezeně skladovatelnou s nízkou viskozitou, do které není třeba přidávat nadouvadlo. Vytvrzené vrstvené plošné útvary mají vynikající mechanickou pevnost, zvláště odolnost proti mnohonásobnému ohybu Bally za normální i nízké teploty.

Ještě jednodušším výrobním postupem jsou připravovány samonosné, vláknité nebo vrstvené plošné útvary propustné pro vodní páry podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že polymerní hmota alespoň jedné z vrstev je produktem reakce polyuretanových předpolymerů a vody z plynného prostředí za katalytického působení 0,001 až 5 % hmot. sloučenin, obsahujících terciární dusík, zvláště ze skupiny terciárních aminů nebo jejich směsí, nebo organokovových sloučenin nebo směsí organokovových sloučenin zejména cínu, zinku, kobaltu nebo kadmia se sloučeninami, obsahujícími terciární dusík. Do směsí není třeba přidávat ani prodlužovadlo ani nadouvadlo, technologie přípravy těchto směsí a plošných útvarů je jednodušší než příprava směsí s blokovanými aminy a navíc je na minimum sníženo hygienické riziko při výrobě směsí i jejich zpracování, protože nejsou používána toxická aminová prodlužovadla.

Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry podle vynálezu, sestává z podkladové vláknité vrstvy, příp. laminační a krycí vrstvy a je vyznačený tím, že polymerní hmota alespoň jedné z vrstev je produktem reakce polyuretanových předpolymerů a vody z plynného prostředí za katalytického působení 0,001 až 5 % hmotnostních sloučenin, obsahujících terciární dusík, zvláště ze skupiny terciárních aminů nebo jejich směsí organokovových sloučenin, zejména cínu, zinku, kobaltu nebo kadmia se sloučeninami, obsahujícími terciární dusík.

Polyuretanové předpolymery mohou být alifatické, cykloalifatické nebo aromatické s polyolovou složkou na bázi polyuretanů nebo polyesterů i v kombinaci s dioly, trioly, nebo tetrolly, případně alkanoly nebo polyalkanoly, obsahujícími aminové skupiny. Katalyzátory s terciárním dusíkem mohou být např. diaminobicyklooktan, metylmorfolin, bisdimethylamino-etyléter, dimetyletanolamin, N-tetrametyletyléndiamin, N-tetrametyl-1,3-butandiamin, 4-dimethylaminopyridin, N,N'-dimethylbenzylamin, 1,2,4-trimetyl piperazin apod. nebo jejich směsi.

Z organokovových sloučenin se použije s výhodou oktát cínatý, dibutylcindilaurát, oleát cínatý, dibutylcín di-2-ethylhexoát, oktoáty nebo naftenáty olovnaté, kobaltnaté, zinečnaté, nebo jejich směsi s uvedenými aminovými katalyzátory.

Pro některé aplikace, zvláště v případě vláknitých impregnovaných vrstev, je ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer obsahuje 1 až 60 %, s výhodou 10 až 30 % hmot. změkčovadel na bázi esterů aromatických a alifatických dikarboxylových kyselin, jako je dimetylfthalát, dibutylfthalát, dioktyl a di-2-ethylhexylfthalát, dibutyladipát, dioktyladipát, dioktylsebakát, apod. nebo esterů anorganických kyselin, jako je např. trikresylfosfát, tributylfosfát a tri-2-ethylhexylfosfát nebo jejich směsi, případně změkčovadel na bázi derivátů glykolu, jako trietylenglykol-di-2-ethylbutyrát nebo derivátů difenylu jako jsou chlorované difenyls, nebo polymerních změkčovadel jako je butadien-akrylonitrilový kaučuk, polyesterů na bázi kyseliny adipové, azelainové a sebakové s glykoly, případně jejich směsi. Změkčovadly lze upravit viskozitu nanášených nebo impregnačních směsí a změkčit polymerní nánosy.

Do polyuretanového předpolymeru lze rovněž přidávat 1 až 60 % hmot. rozpouštědel na bázi esterů organických kyselin jako je kyselina mravenčí, octová, propionová a mléčná nebo ketonů alifatických i alicyklických, halogenových uhlovodíků, jako je chlorid uhlíčitý, chloroform, dichlormetan, tetrachloetylén, trichloretylén, aromatických uhlovodíků jako je benzen, toluen, xylen a éterů jako jsou alifatické mono-, di-, triéry a cyklické étery a diéry. Polyuretanovým předpolymerem, naředěným uvedenými rozpouštědly nebo jejich směsí, je možno impregnovat vláknité vrstvy nebo připravovat tenké kompaktní krycí vrstvy.

Polyuretanový předpolymer může obsahovat práškové aditiva na bázi anorganických plniv v množství 0,1 až 50 % hmot. jako např. kaolin, mletý vápenec, křemičitá plniva, křemelina, křemenná křída, síran a uhlíčitán barnatý, kysličník křemičitý. Plniva mají vliv na kvalitu povrchu, strukturu i tuhost vrstvy, jejich použitím lze připravovat povrchy lesklé, hladké nebo naopak drsné, případně až semíšového omaku.

Povrchově aktivní látky silikonového nebo nesilikonového typu jsou používány v množství 0,01 až 2 % hmot. Jsou to kopolymery alkylsilikonů s polyoxyalkyleny nebo glykoly, kondenzační produkty nonylfenolu a etylenoxidu apod. Slouží jako regulátory velikosti pórů, pravidelné struktury a hladkosti vytvrzeného povrchu.

Způsob přípravy ohebného plošného útvaru, propustného pro vodní páry na bázi polyuretanových předpolymerů je vyznačený tím, že předpolymer s uvedenými přísadami v tloušťce 0,05 až 1,5 mm je vytvrzován při teplotě 90 až 180 °C, s výhodou při teplotě 120 až 150 °C vodou v koncentraci 0,9 až 510 g/m³ z plynného média, obklopujícího předpolymer.

Při práci ověřující předmět vynálezu bylo zjištěno, že zdrojem vody jako prodlužovadla může být vodní pára, která proniká i do relativně tlustších vrstev předpolymeru až 1,5 mm velkou rychlostí v širokém rozmezí koncentrací 0,9 až 510 g/m³, nebo může být její část do předpolymeru vmíchána při přípravě směsi z atmosféry obsahující vodu.

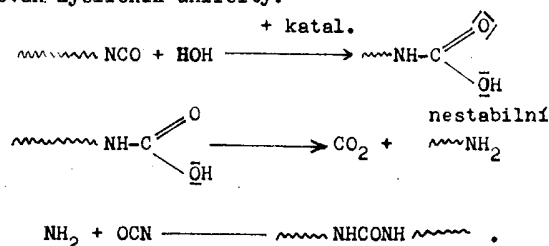
Tak lze za předpokladu, že je vhodně zvolen katalytický systém, připravovat plošné mikroporézní útvary s krátkými vytvrzovacími časy - podle tloušťky nánosu, složení směsi a vytvrzovací teploty 1 až 16 minut. V minutových časech jsou vytvrzovány kompaktní nánosy

do tloušťky natřené vrstvy 0,1 mm, pěnové vrstvy do cca 1,5 mm a směsi použité jako impregnace v tkaninách do tloušťky 2,5 mm. Voda je sorbována, případně difunduje do směsi plyného média při některých technologických operacích, zvláště pak při přípravě směsi, to je při míchání kapalných a práškových přísad do předpolymeru v neupravené atmosféře při natírání směsi, kde dochází k promíchávání návalku na natíracím noži, dále při pohybu natřené směsi s relativně velkým povrchem v prostoru před vstupem do vytvrzovacího prostoru i při vytvrzování samotném.

Množství vody, sorbované do systému z okolní atmosféry, kolísá podle zkušenosti málo a je bez vlivu na reprodukovatelnost technologie. Je to způsobeno hraniční afinitou systému k vodní páře a v relaci s tím je pak kolísání relativní vlhkosti v prostorách technologie nepodstatné.

O tom, že voda proniká do předpolymerní směsi převážně difuzí svědčilo to, že vytvrzování probíhá nejprve v povrchových vrstvách nánosu a teprve později ve spodních vrstvách. Tuto skutečnost však lze vysvětlovat také tím, že povrchové vrstvy jsou dříve vytemperovány na vytvrzovací teplotu.

Prakticky současně s vytvrzováním je, jak známo z mechanismu reakce izokyanátových sloučenin s vodou, uvolňován kysličník uhlíčitý.



V důsledku rychle vzrůstající viskozity prostředí, nemohou bublinky kysličníku uhlíčitého dostatečně rychle uniknout, zůstávají ve vrstvě, fixováním a vzájemným propojením vytváří paropropustnou mikroporézní strukturu.

Pro tvorbu porézní struktury je nutné sladit vytvrzovací proces, projevující se zvyšováním viskozity, s nadouváním - uvolňováním kysličníku uhlíčitého.

Časový průběh viskozity a teploty ve vytvrzovaném útvaru uvádí diagram obr. 1.

Z uvedeného diagramu vyplývá, jak závisí rychlost polyadichní reakce (vytvrzování) izokyanátových předpolymerních směsí s vodou na teplotě. Rychlost vytvrzování závisí rovněž na tloušťce nánosu předpolymeru - v intervalu tloušťek 0,05 až 1,5 mm rychlost klesá a na složení předpolymerní směsi (druhu diizokyanátu, druhu a mol. hmotnosti polyolu, molárním poměru diizokyanátu a polyolu, druhu a koncentraci katalyzátorů nebo jejich směsí).

Volbou teploty, tloušťky nánosu a složení reakční směsi lze v širokém rozmezí regulovat strukturu útvarů, kvalitu jejich povrchu i mechanicko-fyzikální vlastnosti.

Uváděné směsi najdou použití pro výrobu tenkých porézních útvarů, vhodných k laminaci textilu pro účely oděvní i galanterní, k nánosování rubu kobercovin, rubu kompaktních podlahovin, na nichž mohou vytvářet zvukově i tepelně izolační vrstvy, k vytváření tvarových dílců pro tepelné izolace potrubí nebo různých tepelných zařízení apod.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny následující příklady, které však rozsah vynálezu neomezuji.

P ř í k l a d 1

Na separační papír opatřený vrstvou silikonové preparace byla nanесena vrstva 0,1 mm směsi, sestávající z 67,5 hmot. d. předpolymeru na bázi polybutylenadipátu mol. hmot. 1 000 a izoforondiizokyanátu, 1,5 hmot. d. dibutylcindilaurátu, 1 hmot. d. barevného batche obsahujícího 1 hmot. barevných pigmentů a 2 hmot. d. povrchově aktivního činidla na bázi silikonů, 9 hmot. d. toluenu a 21 hmot. d. metyletylketonu.

Nános byl nejprve sušen 3 minuty při 70 °C a potom vytvrzován 2 minuty při 150 °C a obsahu vodní páry 0,9 g/m³. Takto byla získána velmi pevná, převážně kompaktní krycí vrstva. Na ni byla štěrbinou 0,2 mm nanесena směs pro pěnovou vrstvu ze 40 hmot. d. předpolymeru na bázi polypropylenglykolu mol. hmot. 1 200 a difenylmetan 4,4' diizokyanátu, 0,2 hmot. d. oktoátu cínatého, 0,2 hmot. d. metylmorfolinu, 13,6 hmot. d. mikromletého vápence s velikostí částic cca 5 u a 0,6 hmot. d. barevného batche. Nános byl vytvrzován 2 minuty při teplotě 140 °C a obsahu vodní páry 18 g/m³. Do dalšího nátěru ze stejné směsi, provedeného štěrbinou 0,5 mm, byla zalaminována vláknitá vrstva. Laminační nátěr byl vytvrzován 8 minut při 155 °C. Vláknitá vrstva byla předem připravena impregnací netkané textilie, obsahující 70 % tereftalátových a 30 procent polypropylenových vláken, směsí 68 hmot. d. předpolymeru na bázi polytetrametylénglykolu mol. hmot. 1 500 a toluendiizokyanátu, 30 hmot. d. etylhexylftalátu, 0,4 hmot. d. trietyléndiaminu, 0,2 hmot. d. bisdimetylaminoethyléteru a 1,4 hmot. d. barevného batche. Polymerní pojivo bylo pak vytvrzováno 7 minut při teplotě 110 °C a obsahu vodní páry 510 g/m³. Po vytvrzení pojiva byl útvar obroušen a rozštípnut na tloušťku 1 mm. Po zalaminování vláknité vrstvy byl kompletní vrstvený útvar sejmут se separačního papíru a polymerní hmota ponechána za teploty místnosti 5 dnů dopolymerovat. Útvar byl měkký a dobře tvarovatelný. Vykazoval tyto fyzikální mechanické hodnoty: pevnost v mnohonásobných ohybech Bally při 25 °C 200 kc bez porušení, tuhost 621,4 mNcm, pevnost v dalším trhání 13,2/12,5 N a propustnost pro vodní páry 2,1 mg/cm²/hod.

P ř í k l a d 2

Směs, obsahující 100 hmot. d. předpolymeru na bázi polypropylenglykolu mol. hmot. 1 000 a toluendiizokyanátu, 17 hmot. d. sušeného kaolinu, 2,5 hmot. d. barevného batche (povrchově aktivní činidlo - barevný pigment = 2 : 1), 0,5 hmot. d. oktoátu cínatého, 0,5 hmot. d. trietyléndiaminu a 0,5 hmot. d. metylmorfolinu byla nanášena natíracím nožem se štěrbinou 0,1 až 1,5 mm. Nánosy pak byly vytvrzovány v sušárně při teplotě 120 °C a obsahu vlhkosti 8 g/m³. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tloušťka nánosu (mm)	Tloušťka vytvrzené směsi (mm)	Vytvrzovací čas (min)
0,1	0,15	2
0,2	0,3	3
0,4	0,8	4
0,6	1,2	8
1,2	2,5	12
1,5	3,1	16

Byly vyrobeny měkké, poddajné pěnové útvary s rovným hladkým povrchem, vhodné pro laminaci nebo použitelné i jako samonosné.

P ř í k l a d 3

Na separační papír byla nanesena vrstva 0,1 mm směsi, která obsahovala 37,6 hmot. d. předpolymeru na bázi polytetrahydrofuranu mol. hmot. 1 000 a difenylmetan-4,4' diizokyanátu, 1,6 hmot. d. práškového pigmentu, 0,3 hmot. d. povrchově aktivního činidla, 3 hmot. d. 1,1,2,2 tetrachlorethanu, 57 hmot. d. octanu etylnatého a 0,004 díly dibutylcindilaurátu. Nátěr byl nejprve sušen 3 minuty při 60 °C, potom vytvrzován 3 minuty při 180 °C a obsahu vodní páry 5 g/m³. Na tuto vrstvu byl štěrbinou 0,3 mm natřen nános jiné směsi, obsahující 40 hmot. d. předpolymeru na bázi polypropylenglykolu 1 200 a difenylmetan-4,4' diizokyanátu, 13,6 hmot. d. sušeného kaolinu, 0,2 hmot. d. trietyléndiaminu, 0,1 hmot. d. derivátu etyl. morfolinu, 0,1 hmot. d. naftenátu kobaltnatého, 0,2 hmot. d. organického pigmentu a 0,4 hmot. d. silikonového stabilizátoru pěny.

Nános byl nejprve 20 sekund předtvrzen v sušárně s teplotou 150 °C a obsahem vodní páry 82 g/m³. Do takto připraveného nánosu byla zalaminována tkanina dyftýn a vytvrzování pokračovalo za stejných podmínek 2 minuty. Útvar byl lesklý, měkký a ohebný. Nevykazoval po 150 kc ohybů dle Bally při 25 °C žádné poškození.

P ř í k l a d 4

Pro spojování lícové mikroporézní vrstvy na bázi polyuretanu ztužené textilem a rubové impregnované netkané vláknité vrstvy byla použita směs, která obsahovala na 100 hmot. d. předpolymeru na bázi polypropylenglykolu 1 200 a difenylmetan 4,4' diizokyanátu 10 hmot. d. mikromletého vápence, 0,5 hmot. d. silikonového stabilizátoru pěny a 0,2 hmot. d. katalyzátoru s terciárním dusíkem na bázi diamino bicyklooktanu. Směs byla nanesena v množství 100 g/m². Po spojení obou uvedených vrstev byl laminát zahříván při teplotě 120 °C po dobu 5 minut v atmosféře obsahující 10 g vodní páry na 1 m³. Ve srovnání s roztokovým způsobem spojování obou vrstev syntetické usně měl výrobek podle tohoto vynálezu vyšší soudržnost vrstev a vyšší hodnotu propustnosti pro vodní páry.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry, sestávající z podkladové vláknité vrstvy, pěnové vrstvy, případně laminační a krycí vrstvy, vyznačený tím, že polymerní hmota alespoň jedné z vrstev je produktem reakce polyuretanových předpolymerů a vody z plynného prostředí za katalytického působení 0,001 až 5 % hmot. sloučenin, obsahujících terciární dusík, zvláště ze skupiny terciárních aminů nebo jejich směsí, nebo organokovových sloučenin nebo směsí organokovových sloučenin zejména cínu, zinku, kobaltu nebo kadmia se sloučeninami, obsahujícími terciární dusík.

2. Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry podle bodu 1, vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer obsahuje 1 až 60 %, s výhodou 10 až 30 % hmot. změkčovadel na bázi esterů aromatických a alifatických dikarboxylových kyselin nebo esterů anorganických kyselin nebo jejich směsí, popřípadě změkčovadel na bázi derivátů glykolu nebo difenylu, polymerních změkčovadel případně jejich směs.

3. Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer obsahuje 1 až 60 % hmot. rozpouštědel na bázi esterů organických kyselin, ketonů, halogenovaných uhlovodíků, aromatických uhlovodíků a esterů.

4. Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry, podle bodu 1, 2 a 3, vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer obsahuje prášková aditiva na bázi anorganických plniv v množství 0,1 až 50 % hmot.

5. Ohebný plošný útvar, propustný pro vodní páry podle bodů 1, 2, 3 a 4, vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer obsahuje povrchově aktivní látky silikonového nebo nesilikonového typu v množství 0,01 až 2 % hmot.

6. Způsob výroby ohebného plošného útvaru podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že polyuretanový předpolymer je vytvrzován v tloušťce 0,05 až 1,5 mm při teplotě 90 až 180 °C, s výhodou při teplotě 120 až 150 °C vodou z plynného média v koncentraci 0,9 až 510 g/m³, obklopujícího předpolymer.

1 výkres

