



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(10) Identifikator
dokumenta:

HR P950457 A2

HR P950457 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP: **C08G 18/72** (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(21) Broj prijave: P950457A
(22) Datum podnošenja prijave patenta: 21.08.1995.
(43) Datum objave prijave patenta: 31.10.1997.

(31) Broj prve prijave: P 44 29 679.7 (32) Datum podnošenja prve prijave: 22.08.1994. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE
P 44 40 322.4 11.11.1994. DE
P 44 41 190.1 18.11.1994. DE
P 44 41 570.2 23.11.1994. DE
P 44 41 770.5 24.11.1994. DE

(71) Podnositelj prijave: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Postfach 10 11 00, 4000 Duesseldorf 1, DE**

(72) Izumitelj: **Michael Krebs, Bogenstrasse 1, 40724 Hilden, DE**
Gerd Bolte, Wiener-Neustaedter-Strasse 113, 40789 Monheim, DE
Christa Dernst-Metges, Leimener Strasse 12, 69181 Leimen, DE
Guenter Henke, Espenstrasse 34, 41470 Neuss, DE
Wolfgang Klauck, Neuer Weg 30, 40670 Meerbusch, DE
Hermann Kluth, Garather Motte 22, 40595 Duesseldorf, DE
Manfred Schuma, Burgstrasse 24, 69121 Heidelberg, DE

(74) Zastupnik: **odvjetnik Augustin Lukačević, Zagreb, HR**

(54) Naziv izuma: **POLIURETANSKE FORMULACIJE S NISKIM SADRŽAJEM MONOMERNIH DIIZOCIJANATA**

(57) Sažetak: Opisane su poliretanske formulacije s niskim sadržajem monomernih diizocijanata. U tu svrhu se najpovoljnije upotrebljavaju trifunkcijski izocijanati čija se funkcionalnost ev. može smanjiti nekim monofunkcijskim prekidačem lanaca na 3,0 + 0,7. Zbog toga formulacije sadržavaju znatno manje količine lakih hlapljivih izocijanata. Ove formulacije su prikladne za upotrebu kao reaktivna taljiva ljepila, ljepila za kaširanje, mase za lijepljenje / brtvljenje, reaktivni primjeri te za proizvodnju pjenastih plastičnih masa iz tlačnih spremnika za jednokratnu upotrebu (aerosil doze). Zbog niskog sadržaja hlapljivih monomernih diizocijanata može se značajno reducirati trošak za mjere zaštite na radu, a osim toga je znatno olakšano uklanjanje ostataka koji zaostaju u spremnicima.

HR P950457 A2

Izum se odnosi na formulacije na bazi poliola i poliizocijanata s niskim sadržajem monomernih diizocijanata te na njihovu proizvodnju i uporabu kao reaktivno brzovežuće ljepilo, ljepilo za kasiranje, masa za lijepljenje / brtvljenje, reaktivni primer (temeljni premaz) ili kao pjenasta plastična masa iz tlačnih spremnika za jednokratnu uporabu.

5

Reaktivna poliuretanska taljiva ljepila su u smislu ovog izuma ljepila koja otvrdnjavaju odn. koja se umrežavaju pod utjecajem vlage koja su kod sobne temperature u krutom stanju i apliciraju se u obliku taline, a čiji polimerni sastojci sadržavaju uretanske skupine i reaktibilne izocijanatne skupine. Pri hlađenju navedene taline dolazi najprije do brzog fizikalnog vezanja taljivog ljepila a zatim i do kemijske reakcije još postojećih izocijanatnih skupina s vlagom iz okoline u umreženo netaljivo ljepilo.

10

Ljepila za kasiranje mogu ili biti slične građe kao reaktivna taljiva ljepila ili se apliciraju kao jednokomponentni sustavi iz otopine u organskim otapalima. Daljnji izvedbeni oblik sastoji se od dvokomponentnih sustava s otapalima ili njih kod kojih polimerni sastojci jedne komponente sadržavaju uretanske skupine i reaktibilne izocijanatne skupine, a - kod dvokomponentnih sustava - druga komponenta sadržava polimere odn. oligomere koji nose hidroksilne skupine, amino-skupine, epoksi-skupine i/ili karboksilne skupine. Kod takvih dvokomponentnih sustava se komponenta koja sadržava izocijanatne skupine i druga komponenta pomiješaju neposredno prije aplikacije, u uobičajenim slučajevima pomoću sustava za doziranje i miješanje.

15

Reaktivne poliuretanske mase za lijepljenje / brtvljenje, a posebice jednokomponentni sustavi koji otvrdnjavaju pod utjecajem vlage, sadržavaju u pravilu na sobnoj temperaturi tekuće polimere s uretanskim skupinama i reaktibilnim izocijanatnim skupinama. Za mnoge slučajeve primjene ove mase ne sadržavaju otapala i vrlo su viskozne i pastozne. Nanose se na sobnoj ili lagano povišenoj temperaturi između 50°C i 80°C.

20

Poliuretanski primjeri koji otvrdnjavaju odn. koji se umrežavaju pod utjecajem vlage su takvi primjeri čiji polimerni sastojci sadržavaju uretanske skupine i reaktibilne izocijanatne skupine. U pravilu navedene formulacije sadržavaju otapala i nanose se na sobnoj temperaturi. Za ubrzanje hlapljenja otapala mogu se supstrati premazani primjerom ev. malo zagrijati.

25

Pjenasei plastične mase iz tlačnih spremnika za jednokratnu uporabu u smislu ovog izuma se proizvode na samom mjestu njihove primjene, pa se stoga nazivaju i "lokalnim" pjenama (DIN 18159). Ovdje se posebice radi o jednokomponentnim sustavima koji otvrdnjavaju pod utjecajem vlage. Sastav koji treba upjeniti pritom se u pravilu nalazi u tlačnim spremnicima za jednokratnu uporabu (aerosol doze). Ove poliuretanske pjene koriste se prvenstveno u građevinarstvu za brtvljenje i montiranje, npr. reski, krovnih površina, prozora i vrata.

30

35

Kod svih navedenih područja primjene koriste se reaktivne poliuretanske formulacije na bazi prepolimera iz poliola i poliizocijanata i drugih dodataka. Kod jednokomponentnih formulacija reagiraju preostale izocijanatne skupne s vlagom iz okolnog zraka uz umrežavanje, a - u slučaju pjena - uz povećanje volumena. Kod dvokomponentnih sustava dolazi do kemijskog otvrdnjavanja uz povećanje molekule, odn. umrežavanje molekule s hidroksilnim skupinama, amino-skupinama, epoksi-skupinama ili karboksilnim skupinama druge reaktivne komponente.

40

Reaktivne poliuretanske formulacije za gore navedena područja primjene odlikuju se velikom uporabnom vrijednošću. Stoga su posljednjih godina nađena mnoga nova područja primjene za ova ljepila, brtvene mase, pjenaste mase ili primere. Sastavi takvih ljepila, brtvenih masa pjenastih masa ili primera već su poznati iz mnogih patentnih prijava i ostalih publikacija.

45

Osim mnogih prednosti imaju međutim navedene poliuretanske formulacije i neke nedostatke uvjetovane samim sustavima. Jedan od najvećih nedostataka je sadržaj ostatnih monomera poliizocijanata, a posebice hlapljivijih diizocijanata. Ljepila, brtvene mase a posebice taljiva ljepila se obrađuju na povišenim temperaturama. Taljiva ljepila se na primjer nanose na temperaturi između 100°C i 170°C, a ljepila za kasiranje temperaturi između 70°C i 150°C. U tom temperaturnom području razvijaju monomerni diizocijanati znatni tlak para. Primjeri se obično nanose štrcanjem. Izocijanatne pare, koje se razvijaju kod svih ovih oblika primjene, su zbog iritirajućeg i senzibilizirajućeg djelovanja toksične, pa stoga treba poduzeti zaštitne mjere kako bi se spriječilo oštećenje zdravlja osobe koja je zadužena za njihovu obradu. Ove mjere, kao npr. obvezatna kontrola da se ne prijeđu maksimalne koncentracije na radnom mjestu, odsisavanje para na mjestu nastanka i izlaza, vrlo su skupe i osim toga ometaju neke postupke nanošenja, kao npr. nanošenje reaktivnih poliuretanskih formulacija štrcanjem. Specijalna problematika poliuretanskih pjenastih masa iz aerosol doza bit će obrađena kasnije.

55

Za sva gore navedena područja primjene vrlo je stoga poželjan razvoj reaktivnih poliuretanskih formulacija s drastično smanjenim udjelom monomernih diizocijanata, što bi djelomično tek omogućilo njihovo korištenje kod mnogih aplikacija kod kojih iz gore navedenih razloga korištenje do sada nije bilo moguće.

60

Ovaj problem se do sada pokušalo riješiti na razne načine:

Prema Schulz-Floryjevoj statistici ovisi pri primjeni diizocijanata s izocijanatnim skupinama iste reaktivnosti sadržaj monomernog diizocijanata u produktu reakcije o odnosu NCO/OH kod sinteze prepolimera:

$$\beta = \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right]^2$$

5 pri čemu je β sadržaj monomernog diizocijanata a α odnos NCO/OH (vidi npr. i R. Bonart, P. Demmer, GPC (kromatografija permeacije u gelu) analiza sadržaja monomernog diizocijanata u prepolimerima segmentiranih poliuretana, Colloid & Polymer Sci. 260, 518-523 (1982)). Kod odnosa NCO/OH = 2, kakav je često potreban kod formulacija prepolimera, zaostaje 25 % upotrijebljenog diizocijanata u prepolimeru kao monomer. Ako se na primjer za sintezu prepolimera upotrijebi maseni udio difenilmetan-diizocijanata (MDI) od 10 % uz odnos NCO/OH = 2, tada će se u skladu s gornjom statističkom procjenom u prepolimeru prema redu veličine naći cca 2 % masenog udjela monomernog MDI. Kod temperature aplikacije od 150°C ima MDI već tlak para od 0,8 bara. Kod gore opisanih uvjeta nanošenja, a posebice pri nanošenju na velike površine kao ljepilo u tankom sloju, dospijevaju znatne količine ovog ostatnog monomera u zračni prostor pa ih treba odstraniti odsisavanjem.

15 Da bi se ovaj sadržaj monomera smanjio za jednu desetu potenciju trebao bi se odnos NCO/OH drastično smanjiti i to na oko 1,19. Ovo se međutim u praksi u pravilu ne može provesti, jer bi došlo do eksponencijalnog povećanja prosječne molne mase pa bi takve poliuretanske formulacije bile ekstremno viskozne i više se ne bi mogle obrađivati.

20 U praksi se stoga pri sintezi prepolimera biraju drugi putevi. Tako se na primjer sinteza vrši uz dostatno visok odnos NCO/OH, a nakon polimerizacije se zatim u 2. koraku odstranjuju monomerni diizocijanati ili poliizocijanati, na primjer:

- destilacijom u vakuumu (tankoslojni uparivač), vidi npr. Kunststoff-Handbuch, svezak 7, Poliuretani, G.W. Becker (izdavač), Hanser Verlag München, 3. izdanje 1993, str. 425
- 25 - naknadnim kemijskim vezanjem monomernog diizocijanta ili poliizocijanata, npr. parcijalnim trimeriziranjem i obradom reakcijske smjese, vidi npr. citat iz loc. cit., str. 97: K.C. Frisch, S.L. Reegen (izdavač): Advances in Urethane Science and Technologie, svezak 1-7, Technomic, Westport Conn., 1971 - 1979.

30 Ovi se postupci koriste na primjer u proizvodnji nisko viskoznih adukata, odn. adukata koji sadržavaju otapala, kao što su na primjer otvrđivači za veziva u lakovima. U slučaju visoko viskoznih poliuretanskih ljepila nisu međutim značajni zbog visokih troškova proizvodnje.

35 Zadatak se dakle sastojao od pripreme reaktivne poliuretanske formulacije čiji bi sadržaj monomernih, hlapljivih izocijanata (uglavnom diizocijanata) bio toliko nizak da kod njihove primjene ne bi iz razloga sigurnosti na radu bilo potrebno provođenje skupog odsisavanja niti drugih skupih zaštitnih mjera. U slučaju pjenastih plastičnih materijala ne bi uklanjanje ostataka tih prepolimera, koji zaostaju u tlačnim spremnicima za jednokratnu uporabu, trebalo predstavljati problem. Ova specijalna problematika bit će obrađena kasnije.

40 Ovaj je zadatak prema izumu riješen tako da se reaktivna komponenta formulacije sastoji od prepolimera na bazi diola i/ili poliola i poliizocijanata, pri čemu poliizocijanati posjeduju izocijanatnu funkcionalnost od $3 \pm 0,7$ i sadržavaju manje od 20 % masenog udjela diizocijanata. Funkcionalnost poliizocijanata može se eventualno podesiti na željeno područje dodatkom monofunkcijskih spojeva (prekidača lanaca). Sadržaj diizocijanata-monomera u prepolimerima, odn. u formulaciji, određuje se pomoću HPLC (visokotlačna tekućinska kromatografija).

45 Iznađujuće je da korištenje diola i/ili poliola i sličnih poliizocijanata s funkcionalnošću koja je izrazito iznad 2 pri proizvodnji prepolimera ne dovodi do preranog umrežavanja odn. stvaranja gela, tako da takvi spojevi imaju prikladnu viskoznost za proizvodnju taljivih ljepila, ljepila za kasiranje, masa za lijepljenje / brtvljenje, primera i pjenastih plastičnih masa.

50 Pritom kao poliizocijanati dolaze u obzir prvenstveno aromatski triizocijanati, kao na primjer tris-(p-izocijanato)-fenilester tiosfosforne kiseline, trifenilmetan-4,4',4"-triiizocijanati te posebice razni izomerni trifunkcijski homolozi difenilmetan-diizocijanata (MDI). U ove posljednje ubrajaju se prije svega izocijanato-bis-((4-izocijanatofenil)-metil)-benzol, 2-izocijanato-4-((3-izocijanatofenil)-metil)-1-((4-izocijanatofenil)-metil)-benzol, 4-izocijanato-1,2-bis-((4-izocijanatofenil)-metil)-benzol, 1-izocijanato-4-((2-izocijanatofenil)-metil)-2-((3-izocijanatofenil)-metil)-benzol, 4-izocijanato- α -1-(o-izocijanatofenil)- α -3-(p-izocijanatofenil)-m-ksilol, 2-izocijanato- α -(o-izocijanatofenil)- α '-(p-izocijanatofenil)-m-ksilol, 2-izocijanato-1,3-bis-((2-izocijanatofenil)-metil)-benzol, 2-izocijanato-1,4-bis-((4-izocijanatofenil)-metil)-benzol, izocijanato-bis-((izocijanatofenil)-metil)-benzol, 1-izocijanato-2,4-bis-((bis-((4-izocijanatofenil)-metil)-benzol te njihove smjese, eventualno s malim udjelom višefunkcijskih homologa.

5 Kako se trifunkcijski homologa difenilmetan-diizocijanata analogno difenilmetan-diizocijanatu proizvode kondenzacijom formaldehida s anilinom uz naknadno fosfogeniranje, to su u tehničkoj smjesi trifunkcijskih homologa MDI prisutni i udjeli diizocijanata, no ovi ne smiju prelaziti 20 % masenog udjela, računato na smjesu izocijanata. Udio tetraizocijanata u toj smjesi homologa ne smije prelaziti 12 % masenog udjela, a udio poliizocijanata s funkcionalnošću > 4 ne smije prelaziti 2 % masenog udjela.

10 Kao triizocijanati su nadalje prikladni i adukti iz diizocijanata i niskomolekularnih triola, a posebice adukti iz aromatskih diizocijanata i triola, kao npr. trimetilolpropan ili glicerol. I kod ovih adukata važe gore navedena ograničenja glede sadržaja diizocijanata i sadržaja poliizocijanata s funkcionalnošću > 3.

15 Za formulacije prema ovom izumu prikladni su i alifatski triizocijanati, kao što je na primjer produkt biuretiziranja heksametilen-diizocijanata (HDI) ili produkt izocijanaturiziranja HDI, ali i isti produkti trimeriziranja izofron-diizocijanata (IPDI), ako udio diizocijanata iznosi < 0,5 % masenog udjela a udio tetrafunkcijskih ili višefunkcijskih izocijanata ne prelazi 14 % masenog udjela.

Viskoznost reaktivne komponente može se, ako je potrebno, podesiti monofunkcijskim spojevima (prekidačima lanaca) koji imaju reaktivne skupine u odnosu na izocijanatne skupine.

20 Dodavanje monofunkcijskih spojeva prepolimerima koji sadržavaju izocijanatne skupine je u principu već poznato. Tako npr. EP-A-125008 opisuje postupak za lijepljenje potplata na gornje dijelove cipela. Kod tamo korištenog ljepila najprije dolazi do reakcije nekog diizocijanata s nekim pretežno linearnim hidroksifunkcijskim poliesterom, tako da nastaje prepolimer s reaktivnim izocijanatnim terminalnim skupinama. Druga komponenta ovog taljivog ljepila je neki monofunkcijski spoj. Navedeni monofunkcijski spoj sadržan je u količini koja je dovoljna da dođe do reakcije s do 40 %
25 količinskog udjela izocijanatnih skupina prepolimera. Navodi se da monofunkcijski spoj ima odlučujući utjecaj na toplinsko reaktiviranje tamo navedene formulacije ljepila. Ovim se postupkom međutim samo u neznatnoj mjeri reducira sadržaj monomernog diizocijanata, jer monofunkcijski spoj u prvoj fazi reagira vrlo brzo kako s monomernim izocijanatnim skupinama tako i s na polimer vezanim izocijanatnim skupinama.

30 Prema ovom izumu su kao monofunkcijski spojevi (prekidači lanaca) prikladni oni koji posjeduju za izocijanate reaktivne skupine s funkcionalnošću 1. Ovdje se u principu mogu koristiti svi monofunkcijski alkoholi, amini ili merkaptani, a posebice monofunkcijski alkoholi s do 36 atoma ugljika, monofunkcijski primarni i/ili sekundarni amini s do 36 atoma ugljika ili monofunkcijski merkaptani s do 36 atoma ugljika. Kao prekidači lanaca se mogu koristiti i smjese polialkohana, poliamina i/ili polimerkaptana, ako je njihova prosječna funkcionalnost ispod 2. Posebno su
35 povoljni npr. monoalkoholi kao benzilalkohol, masni alkoholi s 8 do 10 atoma ugljika, kao što je npr. onaj koji se može nabaviti pod trgovačkim imenom Lorol (tvrtka Henkel), abietilni alkohol odn. hidrirani abietilni alkohol. Abietilni alkoholi ispunjavaju pritom dvostruku funkciju prekidanja lanaca i istovremeno služe kao kemijski vezani "učvršćivači". Dodatkom merkaptosilana i aminosilana može se postići dvostruka funkcija prekidača lanaca i pospješivača prijanjanja.

40 Pomoću gore navedenih prekidača lanaca može se efektivna funkcionalnost triizocijanta podesiti na vrijednost između 1,2 i 3,45, pri čemu funkcionalnost prvenstveno upotrijebljenog triizocijanata ovisi o njegovom sadržaju difunkcijskih homologa kao i homologa s funkcionalnošću > 3.

45 Kod posebno prikladnih smjesa trifunkcijskih homologa MDI je funkcionalnost prvenstveno upotrijebljenog triizocijanata između 2,3 i 3,7, a najpovoljnije između 2,55 i 3,45. Triizocijanat se u principu može koristiti i bez dodatka prekidača lanaca. Vrsta i količina upotrijebljenih prekidača lanaca ovise o željenoj gustoći umrežavanja otvrdnulo ljepila, brtvene mase ili pjenaste mase i/ili o željenoj viskoznosti pri aplikaciji.

50 Reakcija poliizocijanata s prekidačem lanaca može se provesti u odvojenom proizvodnom koraku ili - što je najpovoljnije - integrirati u proces proizvodnje. Pritom iz formulacije ne treba uklanjati produkte reakcije s prekidačem lanaca. Ovdje dakle nije potrebna naknadna obrada reakcijske smjese, kakva je potrebna pri proizvodnji mnogih nisko viskoznih adukata prema stanju tehnike. Reakcijska smjesa se bez pročišćavanja može preraditi u odgovarajuće ljepilo, brtvenu masu ili u upjenjivu formulaciju. Zbog toga je proizvodnja takvih formulacija s niskim sadržajem monomernih diizocijanata i s povoljnom niskom viskoznosti vrlo ekonomična.

55 Kao polioli se za proizvodnju prepolimera mogu koristiti svi uobičajeni poliesteri, polieteri ili polibutadieni s 2 ili više OH-skupina. Iako se u primjeni uglavnom preferiraju difunkcijski spojevi, mogu se istovremeno, barem u manjim količinama, koristiti i polioli s više funkcijjskih skupina.

60 Kao poliesterpolioli mogu se koristiti produkti reakcije dikarbonskih kiselina, a najpovoljnije alifatske dikarbonske kiseline s 4 do 12 ugljikovih atoma u alifatskom ostatku s diolima, pri čemu ovi produkti reakcije moraju imati slobodne reaktivne OH-skupine. Primjeri alifatskih dikarbonskih kiselina su npr. jantarna kiselina, adipinska kiselina,

pimelinska kiselina, glutarna kiselina, azelainska kiselina, sebacinska kiselina, dekan-dikarbonska kiselina ili dodekan-dikarbonska kiselina. Mogu se koristiti i aromatske dikarbonske kiseline, kao ftalna kiselina, izoftalna i terftalna kiselina. Kao dvovaljani alkoholi mogu se koristiti etilenglikol, dietilenglikol, trietilenglikol, 1,2-propilenglikol odn. 1,3-propilenglikol, 1,6-heksandiol ili viši dioli.

Mogu se međutim koristiti poliesterdioli oleokemijskog podrijetla koji ne sadržavaju slobodne epoksidne skupine i koji su proizvedeni potpunim otvaranjem prstena epoksidiranih triglicerida neke smjese masnih kiselina koja sadržava neku barem djelomično olefinski nezasićenu masnu kiselinu i jedan ili više alkohola s 1 do 12 C-atoma, te naknadnim parcijalnim preesterificiranjem derivata triglicerida u alkilester-poliole s 1 do 12 C-atoma u alkilnom ostatku (vidi DE 3626223).

Kao polieteoli mogu se koristiti proizvodi koji su pripremljeni na poznat način iz jednog ili više alkenoksida s 2 do 4 atoma ugljika u alkilnom ostatku i iz molekule startera koja sadržava 2 ili 3 aktivna atoma vodika. Prikladni alkenoksidi su na primjer tetrahidrofur, propilenoksid, 1,2 butilenoksid, odn. 2,3-butilenoksid i etilenoksid. Kao molekule startera dolaze u obzir: voda, dikarbonske kiseline, viševaljani alkoholi kao etilenglikol, propilenglikol-1,2, dietilenglikol, dipropilenglikol i dimerni dioli (tvrtka Henkel), bisfenol A, rezorcin, hidrokinon, glicerol ili trimetilol-propan.

Kao polioli su nadalje prikladni i linearni i/ili slabo razgranati akrilester-kopolimer-polioli koji na primjer mogu biti proizvedeni kopolimerizacijom radikala estera akrilne kiseline, odn. estera metakrilne kiseline s hidroksifunkcijskim spojevima akrilne kiseline i/ili metakrilne kiseline, kao na primjer hidroksimetil(met)akrilat ili hidroksipropil(met)akrilat. Zbog takvog načina proizvodnje su hidroksilne skupine kod tih poliola u pravilu statistički raspoređene, tako da se ovdje radi o linearnim ili slabo razgranatim poliolima s prosječnom OH-funkcionalnošću. Iako se kod poliola daje prednost difunkcijskim spojevima, mogu se, barem u manjim količinama, koristiti i višefunkcijski polioli.

Iz poliizocijanata i diola i/ili poliola se na poznat način proizvode izocijanat-prepolimeri.

Formulacija prema ovom izumu može eventualno dodatno sadržavati i katalizatore koji ubrzavaju stvaranje poliuretan-prepolimera pri njegovoj proizvodnji i/ili koji ubrzavaju umrežavanje pod utjecajem vlage nakon aplikacije taljivog ljepila. Kao katalizatori su prikladni uobičajeni poliuretanski katalizatori, kao npr. spojevi dvovaljanog ili četverovaljanog kositra, a posebice dikarboksilati dvovaljanog kositra odn. dialkil-kositar-dikarboksilati odn. dialkil-kositar-dialkoksilati, kao na primjer: dibutil-kositar-dilaurat, dibutil-kositar-acetat, dibutil-kositar-maleat, kositar(11)-oktoat, kositar(11)-fenolat ili acetilacetoni dvovaljanog odn. četverovaljanog kositra. Kao katalizatori se nadalje mogu koristiti visokodjelotvorni tercijarni amini ili amidini, ev. u kombinaciji s navedenim spojevima kositra. Kao amini dolaze pritom u obzir kako aciklični tako posebice i ciklični spojevi. Kao primjer se mogu navesti tetrametilbutandiamin, bis-(dimetil-aminoetil)-eter, 1,4-diaza-biciklooktan (DABCO), 1,8-diaza-biciklo-(5.4.0)-undecen, 2,2'-dimorfolino-dietileter ili dimetil-piperazin ali i smjese navedenih amina.

Najpovoljniji katalizator je dimorfolino-dietileter i/ili bis-(dimetil-aminoetil)-eter. On treba samo katalizirati reakciju NCO-skupine s OH-skupinama te reakciju NCO-skupine s vlagom, ali ne i trimeriziranje pri skladištenju.

Formulacija prema ovom izumu može ev. dodatno sadržavati i stabilizatore. Pod "stabilizatorima" u smislu ovog izuma s jedne strane se podrazumijevaju stabilizatori koji održavaju konstantnom viskoznost poliuretan-prepolimera za vrijeme proizvodnje, skladištenja odn. aplikacije. U tu svrhu se mogu koristiti na primjer monofunkcijski kloridi karbonske kiseline, monofunkcijski visoko reaktivni izocijanati, ali i nekorozivne anorganske kiseline, kao na primjer benzoilklorid, toluen-sulfonil-izocijanat, fosforna kiselina ili fosforasta kiselina.

Stabilizatorima u smislu ovog izuma smatraju se nadalje antioksidansi, UV-stabilizatori ili stabilizatori hidrolize. Izbor ovih stabilizatora ravna se s jedne strane prema glavnim komponentama formulacije, a s druge prema uvjetima aplikacije te prema očekivanim opterećenjima otvrdnulog proizvoda.

Ako je poliuretan-prepolimer sastavljen pretežno od polieterskih komponenti, potrebni su uglavnom antioksidansi, ev. u kombinaciji s UV-stabilizatorima. U tu svrhu mogu na primjer koristiti uobičajeni prostorno ograničeni fenoli i/ili tioeteri i/ili supstituirani benzotriazoli ili sterno ograničeni amini tipa HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Ako je poliuretan-prepolimer sastavljen pretežno od polieterskih komponenti, koriste se najpovoljnije stabilizatori hidrolize, npr. tipa karbodiimida.

Ako se formulacije prema ovom izumu koriste kao taljiva ljepila, ljepila za kasiranje ili mase za lijepljenje i brtvljenje mogu se dodati i smole koje povećavaju ljepljivost, kao na primjer abietinska kiselina, esteri abietinske kiseline, terpenske smole, terpensko-fenolne smole ili smole na bazi ugljikovodika, zatim punila (npr. silikati, talk, kalcij-

karbonati, gline ili čađa), omekšivači (npr. ftalati) ili tiksotropna sredstva (npr. bentoni, pirogene silicijske kiseline, derivati ureje, fibrilirana ili kratka vlakna pulpe) ili paste u boji odn. pigmenti.

5 Ako se formulacija koristi kao ljepljivo za kasiranje, može za postizanje određenih dodatnih svojstava, kao npr. termičke i kemijske otpornosti, biti potreban i dodatak epoksidnih smola, fenolnih smola, novolak-smola, rezola ili melaminskih smola odn. sličnog. U takvom slučaju se osim toga mogu prepolimeri pripremiti i u otopini, a najpovoljnije u polarnim, aprotičnim otapalima. Najpovoljnija otapala imaju pritom područje vrenja od oko 50°C do 140°C. Iako su prikladni i halogenirani ugljikovdici, najpovoljnije je da se koriste etilacetat, metiletilketon (MEK) ili aceton.

10 Ako se formulacija prema ovom izumu koristi kao primjer, upotrebljavaju se također gore navedena otapala.

Pri korištenju formulacije prema ovom izumu za pripremu pjenastih plastičnih materijala iz tlačnih spremnika za jednokratnu uporabu sadržavaju formulacije dodatno i potisne plinove, a najpovoljnije 1,1,1,2-tetrafluoretan, 1,1-difluoretan i dimetileter. Mogu se međutim koristiti i drugi potisni plinovi kao ugljik-dioksid, dušik(II)-oksid, n-propan i izobutan.

Ove upjenjive formulacije sadržavaju osim toga stabilizatore pjene, najpovoljnije siloksan-oksalkilen-kopolimere, npr. Tegostab B 8404 (tvrka Goldschmidt, DABCO DC-190 ili DABCO DC-193 (tvrka Air Products). Mogu se osim toga dodati i drugi aditivi, kao npr. otapala (vidi gore), sredstva za sprečavanje razvoja plamena, omekšivači, regulatori poroznosti, emulgatori, fungicidi te punila, pigmenti i sredstva za zaštitu od starenja.

Kod formulacija NCO-prepolimera za upjenjive formulacije postoji jedna kritična točka. Prema stanju tehnike se praktički bez iznimke prepolimer u tlačnim spremnicima proizvodi direktno iz smjese tehničkog difenilmetan-4,4'-diizocijanata (MDI) s funkcionalnošću 2,3 do 2,7 i iz poliola s odnosom NCO:OH od 3-10, a najpovoljnije 4-6 : 1, u prisutnosti nekog tercijarnog amina kao katalizatora. Zbog suviška MDI postoji još uvijek mnogo slobodnog, neizreagirano MDI, i to reda veličine od cca 7 do 15 % masenog udjela, računato na čitav sadržaj spremnika pod tlakom. Zbog ovog sadržaja monomernog MDI moraju se proizvodi označavati kao "slabo otrovan", "štetan po zdravlje", "sadržava difenilmetan-4,4'-diizocijanata" i simbolom opasnosti "Andrijin križ". Ako bi se za proizvodnju prepolimera umjesto MDI koristili hlapljiviji poliizocijanati, ipak bi reakcijske smjese sadržavale veće količine neizreagirano diizocijanata. Prema uredbi o opasnim tvarima trebali bi se u tom slučaju proizvodi označavati čak kao "otrovan" i simbolom opasnosti "mrtvačka glava". Zbog ove povećane otrovnosti se takvi lako hlapljivi diizocijanati nisu upotrebljavali u pjenama za brtvljenje i montažu iz aerosol doza. Osim toga su i vremna otvrdnjavanja prepolimera iz alifatskih i cikloalifatskih diizocijanata, koji se koriste kao jednokomponentne pjene za brtvljenje i montažu, preduga. Zbog toga se za ovo područje primjene stvarno koristi samo MDI.

Pjenaste plastične mase proizvedene iz prepolimera ne predstavljaju problem, jer slobodan MDI reagira s vodom i ostaje tako u obliku ureje čvrsto vezan na umreženi poliuretana.

Problem međutim predstavlja uklanjanje ostataka takvih prepolimera u tlačnim spremnicima za jednokratnu uporabu. Prema u Njemačkoj važećim pravnim propisima o uklanjanju otpada treba ih uklanjati kao specijalan otpad. Troškovi uklanjanja postaju sve veći zbog ograničenog prostora za deponiranje. Zbog toga postoji potreba za takvim pjenama za brtvljenje i montažu čiji bi se ostaci ili otpad mogli lako ukloniti.

Proizvodnja poliuretanskih pjena kao jednokomponentnih sustava iz tlačnih spremnika uz korištenje tehničkog MDI je u principu poznata i opisana je npr. u DE 4025843, DE 3911784 ili u DE 4303887. O problematici uklanjanja ostataka prepolimera u tlačnim spremnicima za jednokratnu uporabu ne postoje podaci niti u jednoj od navedenih prijava prema stanju tehnike.

Reaktivna komponenta upjenjive formulacije prema ovom izumu obilježena je slijedećim karakteristikama: sadržaj diizocijanata-monomera ispod 5,0, a posebice ispod 2,0, a prije svega ispod 1,0 % masenog udjela, računato na prepolimere; NCO-funkcionalnost od 2 do 5, a posebice od 2,5 do 4,2, a sadržaj NCO od 8 do 30 %, posebice od 10 do 23 % masenog udjela, računato na prepolimer, te viskoznost kod 25°C prema DIN 53015 od 5 do 200, a posebice od 10 do 100 Pas. Prepolimeri se proizvode iz diola i/ili poliola i nekog poliizocijanata s izocijanatom funkcionalnošću od 3,0 ± 0,7 s manje od 20 % masenog udjela diizocijanata, računato na poliizocijant.

Kvantitativni sadržaj spremnika pod tlakom je najpovoljnije slijedeći:

- 50 - 90, najpovoljnije 60 - 85 % masenog udjela izocijanata prepolimera,
- 0,1 - 5,0, najpovoljnije 0,5 - 2,0 % masenog udjela katalizatora,
- 5 - 35, najpovoljnije 10-25 % masenog udjela potisnih plinova i
- 0,1 - 5,0, najpovoljnije 0,5 - 3,0 % masenog udjela stabilizatora pjene.

Od fakultativnih aditiva može se dodati sredstvo za sprečavanje razvoja plamena u količini od 5 do 50, najpovoljnije od 10 do 30 % masenog udjela. Ostali fakultativni aditivi mogu se dodati u količini od 0,1 do 3,0, a najpovoljnije od 0,2 do 1,5 % masenog udjela. Sve navedene količine su računane na cijelokupnu formulaciju.

- 5 Upjenjive formulacije prema ovom izumu omogućavaju pripremu jednokomponentne pjenaste plastične mase koja, kao što je uobičajeno, otvrdnjava pod utjecajem okolne vlage. Bez daljnega je moguća i dvokomponentna pjenasta plastična masa, ako se formulaciji doda neki poliol u po mogućnosti ekvivalentnim količinama ili u neznatnom manjku. Poliol je onaj koji se obično koristi, s 2 do 6 C-atoma i s 2 ili 3, najpovoljnije primarne, OH-skupine.
- 10 Tako proizvedena pjenasta plastična masa posebno je prikladna za brtvljenje i montiranje u građevinarstvu, a posebice na licu mjesta.

Izum je u nastavku podrobnije objašnjen na osnovu nekih najpovoljnijih izvebenih primjera iz specijalnih područja primjene, pri čemu izbor primjera ne predstavlja nikakvo ograničenje obima predmeta ovog izuma. Količine navedene u primjerima se odnose na masene udjele (odnosno postotke), ukoliko nije drukčije navedeno.

1. Upjenjiva formulacija za proizvodnju Dienaste plastične mase iz tlačnih spremnika 73. jednokratnu uporabu

Primjer 1:

20 60 g poliizocijanata s funkcionalnošću $f = 2,9$ i s 29,0 % NCO, koji je pripremljen fosgeniranjem nekog produkta kondenziranja anilina i formaldehida, a koji sadržava cca 15 % izomera MDI te 12 % homologa MDI s $F = 4$, pomiješa se s 10,0 g nekog poliesterdiola s hidroksilnim brojem 10 i s 10,0 g tris-(2-kloropropil)-fosfata, 0,4 g dimorfolino-dietiletera (DMDEE) te s 2,0 g siloksan-oksilalkilen-kopolimera (Tegostab B8404) te na kraju sa 17,6 g 1,1-difluoretana. Formulacija dobivena nakon prepolimeriziranja imala je povoljnu viskoznoznost za obradu u obliku jednokomponentne pjene, koja se nakon otvrdnjavanja odlikovala slijedećim svojstvima:

struktura pjene:	sa sitnim porama
gustoća sirovog proizvoda, g/l:	28
30 stabilnost dimenzija (Iw, 40°C):	> 3 %
ponašanje u slučaju požara	
DIN 4102:	B2

2. Reaktivno taljivo ljepilo

35 **Primjer 2:**

U reaktor koji se može grijati s priključkom za vakuum stavi se 133,4 dijelova Dynacoll 7360 (kristalinični poliester, tvrtka Hüls), 66,6 dijelova Dynacoll 7250 (tekući poliester, tvrtka Hüls), 10,79 dijelova benzilalkohola i zatim pod vakuumom na 130 °C, 30 minuta uklanja voda, sve dok sadržaj vode ne padne ispod 250 ppm. Zatim se reaktor napuni dušikom i doda 50,37 dijelova tris-(p-izocijanato)-fenilestera tiofosfornice kiseline i priključi vakuum. Temperatura se lagano povisuje do 150 °C, a reakcija se nastavlja sve dok se izocijanatnom titracijom ne dobije konstantna vrijednost. Na kraju se kod temperature od najmanje 140 do 150 °C produkt napuni u spremnike koji ne propuštaju vlagu, a koji se odmah dobro zatvore.

45 Prekidanje lanaca dovodi ovdje do računске funkcionalnosti izocijanata od 2,0, a kod pripreme prepolimera je efektivni odnos NCO : OH iznosio 2,1, računato na OH poliola. Obje su reakcije u ovom primjeru provedene u jednom stupnju.

Taljivo ljepilo odlikovalo se slijedećim svojstvima:

50 viskoznoznost kod 150°C: 57,5 Pas (Brookfieldov viskozimetar),
test prijanja dao je slijedeće rezultate (1: vrlo dobro, 5: nedovoljno):

ABS: 1
55 tvrdi PVC:
1 polistirol:
1-2 bukovo drvo: 1

Primjer 3:

60 Analogno primjeru 2 pripravljeno je taljivo ljepilo u jednom proizvodnom stupnju iz 133,4 dijelova Dynacoll 7360, 66,6 dijelova Dynacoll 7250, 14,4 dijelova benzilalkohola i 47,9 dijelova trifenilmetan-4,4'-4"-triiizocijanata.

Dodatkom benzilalkohola kao prekidača lanaca je funkcionalnost izocijanata od $f = 3,0$ reducirana na $f = 1,89$. Odnos NCO : OH iznosio je 2,1 : 1,0, računato na polioli i izocijanati.

- 5 Taljivo ljepilo imalo je kod 150°C viskoznost od 20,0 Pas (Brookfieldov viskozimetar).

Sadržaj ostatnog monomernog trifenilmetan-triizocijanata iznosio je 0,3 do 0,4 % masenog udjela, računajući na formulaciju ljepila. Određivanje je izvršeno kromatografijom permeacije na gelu (GPC) pomoću baždarnih supstancija.

- 10 Da bi se mogla ocijeniti svojstva prijanjnja taljivog ljepila napravljeni su slijepljeni spojevi ABS/ABS, tvrdi PVC/tvrdi PVC, drvo/drvo.

Površina A: 25 x 15 x 0,2 mm

Temperatura nanošenja 150°C - 170°C

- 15 Prema DIN 53283 određivana je zatezno-smična čvrstoća s prekidnom brzinom od $v = 100$ mm/min.

Nakon 1 sat na sobnoj temper.	Nakon 7 dana na sobnoj temperat.
na sobnoj temperaturi:	na sobnoj temperaturi:
ABS: 3,151 N/mm ²	ABS: 4.487 N/mm ²
PVC: 2,360 N/mm ²	PVC: 6,613 N/mm ² (prekid
drvo: 3,180 N/mm ²	drvo: 6,427N/mm ² materijala)

Otpornost na ljuštenje (180° T peel off test)

- 20 Prema DIN 53278 određivana je otpornost na ljuštenje (kod $v = 100$ mm/min).

Slijepljeni materijal: pjenasti meki PVC

Nakon 1 sat na sobnoj temper.

- 25 na sobnoj temperaturi:

8,25-9,125 N/mm

Primjer za usporedbu 2a

- 30 Analogno primjeru 2 pripravljeno je taljivo ljepilo iz 133,4 dijelova Dynacoll 7360, 66,6 dijelova Dynacoll 7250 i 24,96 dijelova MDI.

Ovo taljivo ljepilo imalo je kod 150°C viskoznost od 4,7 Pas (Brookfieldov viskozimetar). Pomoću GPC nađen je sadržaj ostatnih monomera od 2,15 % masenog udjela MDI.

35

U poredbenom pokusu prema stanju tehnike nađen je dakle bitno viši sadržaj monomernog izocijanata. Ostim toga je tlak pare ovog izocijanata (MDI) za otprilike jedan red veličine viši nego kod poliizocijanata koji je upotrijebljen prema ovom izumu (primjer 2).

- 40 Taljiva ljepila prema ovom izumu prikladna su za sva ona područja primjene u kojima se i inače koriste taljiva ljepila. Kao primjer treba navesti montažne slijepljene spojeve, npr. tzv "clips" lijepljenje pri montaži dijelova unutrašnjih obloga u automobilske industriji ili lijepljenje bridova u proizvodnji namještaja. Taljiva ljepila prema ovom izumu prikladna su osim toga i za lijepljenje površina, kao npr. kod kasiranja u automobilske industriji ili kod prevlačenja profila u drvenoj industriji i industriji namještaja te u drugim područjima primjene. Daljnji primjeri primjene su:
- 45 korištenje u proizvodnji knjiga za lijepljenje hrptova knjiga, korištenje kao materijal za prevlačenje - npr. za zaštićivanje automobilskih retrovizora od pucanja.

Taljiva ljepila prema ovom izumu mogu se osim toga koristiti i za proizvodnju filtera za zrak i ulje. Općenito se taljiva ljepila prema ovom izumu mogu koristiti za lijepljenje, brtvljenje, punjenje utikača kabelskih spojeva kao i za proizvodnju oblikovanih dijelova štrcanjem.

50

3. Ljepilo za kasiranje**Primjeri 4 do 7:**

- 5 Komponente koje sadržavaju hidroksilne skupine prema slijedećoj tabeli 1 stave se reaktor koji se može grijati i hladiti i homogeniziraju kod 90°C. Nakon dodatka izocijanatne komponente miješa se dalje tako dugo dok sadržaj izocijanata ne ostane konstantan.

Primjer 8:

10

Formulacije prema primjeru 5 iz slijedeće tabele 1 proizvedene su analogno primjerima 4 do 7, s time da je ovdje reakcija provedena u etilacetatu na temperaturi refluksa etilacetata.

Tabela 1

Primjer	4	5	6	7	8
aromatsko-alifatski poliester, OH-br. 60, (mas.ud. %)	-	38	-	-	30, 35
alifatski poliester, OH-br. 60, (maseni udio %)	-	12	-	-	
alifatski poliester, OH-br. 130 (maseni udio %)	33,59	-	-	-	-
propilenglikol MW 1000, OH-br. 109 (mas. udio %)	16,74	-	57,84	6,75	6,78
benzlalkohol (maseni udio %)	5,78	2,8	5,84	5,3	4,92
trifenilmetan-4,4',-tiizocijanati (maseni udio %)	43,88	47,2	36, 58	88, 5	17, 96
etilacetat (maseni udio %)	-	-	-	-	40
% NCO	7	4,7	4,5	21,5	1,8
preostali monomerni izocijanat (maseni udio %)	1,6	1,4	0,8	5	0,3
sadržaj krutih tvari	100	100	100	100	60
odnos NCO: OH	2,2:1	2,5:1	1,8:1	3,75:1	1,6:1

15

Primjeri za usporedbu 4a do 8a

- Analogno primjerima 4 do 8 pripremljen je prepolimer koji je sadržavao izocijanatne skupine, a umjesto trifenilmetan-triizocijanata i benzil-alkohola upotrijebljen je difenilmetan-diizocijanat (MDI) prema stanju tehnike. U svim su slučajevima nađene znatno više vrijednosti ostatnog monomera: primjer 4a: 9%, 5a: 9%, 6a: 4%, 7a: 38%, 8a: 1,5%.

20

Slijepljeni spojevi:

- Ljepilima prema primjerima 4 do 8, odn. prema poredbenim primjerima 4a do 8a pripremljeni su slijepljeni spojevi raznih supstrata. Pritom su formulacije iz primjera 4, 4a, 6 i 6a primjenjene kao jednokomponentne, a kod formulacija iz primjera 5, 5a, 8 i 8a korišten je otvrdivač s hidroksilnim skupinama. Formulacije prema primjeru 7 odn. 7a služile su kao komponenta otvrdivača za ljepilo s OH skupinama. Rezultati su sažeti u tabeli 2. Kao što je iz tabele vidljivo, svojstva lijepljenja ljepila prema ovom izumu potpuno su jednaka kao i svojstva ljepila prema stanju tehnike. Ljepila prema ovom izumu imaju međutim znatno manji udio monomernog izocijanata u formulaciji. Osim toga je molna masa monomernog izocijanata u formulacijama prema ovom izumu znatno veća, pa je stoga tlak para znatno niži nego kod izocijanata prema stanju tehnike.

30

- Ljepila za kasiranje prema ovom izumu prikladna su za sva ona područja primjene u kojima se i inače koriste reaktivna poliuretanska ljepila za kasiranje. Kao primjer treba navesti lijepljenje pri montaži dijelova unutrašnjih obloga u automobilskoj industriji, lijepljenje bridova u proizvodnji namještaja kao i lijepljenje površina kod kasiranja u

35

Tabela 2 slijepljeni supstrat

Primjer	Papir, folija	Folija, folija	Folija, metal
4	+	+	+
5	+	-	-
6	+	+	
7	-	+	
8	+	+	+
4a	+	+	+
5a	+	-	-
6a	+	+	
7a	-	+	+
8a	+	+	+

5 automobilskoj industriji ili kod prevlačenja profila u drvnoj industriji i industriji namještaja te u elektroindustriji i elektroničkoj industriji.

10 Ljepila za kasiranje prema ovom izumu posebno su prikladna za kasiranje raznih višeslojnih folija, kao na primjer za sljepljivanje plastičnih i metalnih folija ali i traka papira i plastičnih ili metalnih folija. Pritom plastične folije mogu biti izrađene od svih vrsta plastike koja se koristi za izradu folija, a kao primjer se mogu navesti polietilen, polipropilen, poliester, PVC, poliamid ili poliimid. Kao prikladne metalne folije mogu se na primjer navesti aluminijske, bakrene i kositrene folije kao i folije od legure kositra i olova. Pritom mogu kako trake papira tako i plastične odn. metalne folije biti lakirane ili tiskane. Daljnje područje primjene ljepila za kasiranje prema ovom izumu je proizvodnja vreća od puhanjem oblikovanih ili tkanih polietilenskih odn. polipropilenskih crijeva, pri čemu ljepilo služi za lijepljenje područja dna ili pokrova vreće.

15

4. Masa za lijepljenje i brtvljenje

Primjer 9:

20 Proizvodnja prepolimera

25 U miješalicu koja se može grijati stavi se 2000 g nekog polioksipropilen-eterdiola molne mase 2000 g/mol, 1000 g nekog polioksipropilen-etertriola molne mase 6000 g/mol te 1825 g diizonilftalata. Miješa se pod vakuumom na 70°C uz provođenje suhog dušika oko 1 sat, sve dok sadržaj vode u smjesi ne padne ispod 0,05 %. Zatim se doda 255 g 1-heksanola i pod dušikom doda 917,5 g trifenilmetan-4),4"-triizocijanata. Nakon završenog homogeniziranja doda se još 2,5 ml 10%-tne otopine kositar(II)-oktoata u ksilolu. Nakon završene egzoterme miješa se kod 80°C toliko dugo dok se ne postigne konstantni sadržaj izocijanata od oko 1,7 %. Pripremljeni proizvod se napuni u spremnike koji ne propuštju vlagu.

30 Korištenjem prekidača lanaca 1-heksanola postiže se ovdje računski redukcija funkcionalnosti upotrijebljenog izocijanata od 2,0. Efektivni odnos NCO : OH iznosi 2,0, računato na OH-skupine poliola.

Primjer 9a: (poredbeni primjer)

35 Analogno primjeru 9 pripremljen je prepolimer od 2000 g polioksipropilen-eterdiola molne mase 2000 g/mol, 1000 g polioksipropilen-etertriola molne mase 6000 g/mol, 1555 g diizonilftalata, 625 g 4,4'-difeniImetan-diizocijanata (MDI) te 2,5 ml 10%-tne otopine kositar(II)-oktoata u ksilolu. Ovdje nije korišten prekidač lanaca, jer je upotrijebljen difunkcijski izocijanat. Odnos NCO : OH iznosi analogno primjeru 1 2,0.

Primjer 10:

40 Proizvodnja mase za lijepljenje i brtvljenje s prepolimerom iz primjera 9

U planetnoj miješalici homogeno se pod vakuumom izmiješa 1500 g prepolimera iz primjera 9, 348 g diizonilftalata, 840 g sušene čađe i 300 g fine krede. Masa se pritom zagrije na cca. 60-70°C. Zatim se doda 12 g 10%-tne otopine dibuil-kositar-laurata (DBTL) u diizonilftalatu te miješa pod vakuumom. Dobiva se pastozna, čvrsta masa koja se napuni u nepropusne patrone.

5

Vrijeme tvorbe sloja ove mase za lijepljenje i brtvljenje iznosi cca 40 min, a protvrđivanje koje se postiže nakon 24 sata (standardna klima 23/50) iznosi oko 3,5 mm. Sadržaj ostatnog monomernog trifenilmetan-triizocijanata u masi iznosio je 0,16 %. Određivanje je izvršeno kromatografijom permeacije na gelu.

10 **Primjer 10a: (poredbeni primjer)**

Proizvodnja mase za lijepljenje i brtvljenje s prepolimerom iz primjera 9a

15

Analogno primjeru 10 pripravljena je masa za lijepljenje i brtvljenje od 1500 g prepolimera iz primjera 9a, 288 g diizonilftalata, 900 g sušene čađe i 300 g fine krede te 12 g 10%-tne otopine DBTL.

Osobine otvrđivanja ove mase za lijepljenje i brtvljenje vrlo su slične onima iz primjera 10. Sadržaj ostatnog monomera MDI u masi iznosio je 0,84 %.

20

U primjeru 10a, koji prikazuje masu za lijepljenje i brtvljenje prema stanju tehnike, vidljiv je znatno veći udio monomernog izocijanata nego u primjeru 10 prema ovom izumu. Osim toga je tlak para ovog izocijanata (MDI) za jedan red veličine veći negokod poliizocijanata prema ovom izumu iz primjera 10.

25

Mase za lijepljenje i brtvljenje prema ovom izumu prikladne su za sva ona područja primjene u kojima se i inače koriste reaktivne poliuretanske mase lijepljenje i brtvljenje. Pritom se može raditi kako o jednokomponentnim proizvodima koji otvrđavaju pod utjecajem vlage tako i o dvokomponentnim materijalima koji brže vežu i koriste se za brzu čvrstu montažu. Vrlo važno područje primjene masa za lijepljenje i brtvljenje prema ovom izumu je područje automobilske industrije i njenih dobavljača. Kao primjer ovdje treba navesti direktnu montažu prozora na vozilima, slijepjene spojeve krovnih ljepeki i komandne ploče, te lijepljenje plastičnih dijelova. Osim toga se poliuretanske mase za lijepljenje i brtvljenje koriste i u građevinskoj industriji, metalnoj industriji i u gradnji kontejnera.

30

3. Reaktivni primjer

Primjer 11a: (primjer za usporedbu)

35

U zatvorenom reaktoru se u atmosferi dušika 80 g nekog amorfno, nezasićenog poliester (hidroksilni broj = 4, $T_g > 50^\circ\text{C}$) uz miješanje potpuno otopi u 165 g suhog butanona. U bistru otopinu se doda 150 g etilacetata i 78 g osušene čađe te navedena količina tijekom 20 sati dispergira u mlinu s kuglama.

40

U navedenu količinu se uz snažno miješanje stavi smjesa od 190 g nekog prepolimera iz 82 g 4,4'-difenilmetan-diizocijanata i 108 g polietarpolioli (hidroksilni broj = 112) (sadržaj NCO 9%, viskoznost 10 Pas), 220 g suhog propilacetata, 210 g butanona i 5 g benzoilklorida. Zatim se ponovno 1 sat dispergira u mlinu s kuglama.

Primjer 11:

45

Analogno primjeru 11a, samo što je umjesto prepolimera M DI/pol i eter upotrijebljeno 190 g produkta reakcije 80 g trifenilmetan-4,4',4'-triizocijanata sa 110 g polietarpolioli (hidroksilni broj = 112) (sadržaj NCO 9%, viskoznost 22 Pas).

Primjer 12:

50

Kao primjer 11, samo što je jedan dio izocijanatnih skupina u prepolimeru zasićen s 10 g n-heksanola (sadržaj NCO 7%, viskoznost 12 Pas).

Primjer 13:

55

Kao primjer 11, samo što jedan dio izocijanatnih skupina u prepolimeru reagira sa 20 g N-metil-3-aminopropil-trimetoksilana (sadržaj NCO 6%, viskoznost 14 Pas).

Rezultati pokusa:

60

a) Viskoznosti primera (Fordova čaša 4, 23°C)

Primjer	Vrijeme istjecanja / s
11a	15
11	20
12	14
13	15

b) Ispitivanje mrežnim presjekom nakon čuvanja premaza od 50 µm (mokrog) tijekom 24 sata kod 23°C i 50% rel. vlage

Primjer	Karakt. vrijed. mrež. presjeka
	prema DIN 53151
11a	GTO
11	GTO
12	GTO
13	GTO

5

c) Ispitivanje prijanjanja na 1. bijeli lak i 2. sivi metalik lak

Primjer	nakon 7 d. stand, klima	nakon 7 d. stand, klima i 7d. 70°C/10% rel. vlage
11a	100 % kohezivno	100 % kohezivno
11	u ti	u n
12	u ii	ii ii
13	u u	u u

Primjedba:

10

Standardna klima = 23°C / 50 % relativne vlage u zraku

Reaktivni primjeri prema ovom izumu prikladni su za mnoga područja primjene u kojima se i inače koriste reaktivni primjeri, a posebice kao sredstva za pospješivanje prijanjanja na automobilskim lakovima, kao na primjer kod direktne montaže prozora na vozilima.

15

Iz prethodnih rezultata ispitivanja jasno je vidljivo da su se u svim primjenskim ispitivanjima primjeri prema ovom izumu (primjeri 11 - 13) pokazali kao jednako vrijedni kao i primjeri prema stanju tehnike (primjer 11a). Primjeri prema ovom izumu imaju međutim znatno manji udio ostatnog monomerna. Osim toga triizocijanat ima niži tlak para nego MDI prema stanju tehnike.

20

PATENTNI ZAHTJEVI

25

1. Formulacija na bazi na bazi poliola, poliizocijanata i ev. monofunkcijskih spojeva (prekidača lanaca) sa za izocijanate reaktivnim skupinama, **karakterizirana time** što poliizocijanat posjeduje izocijanatnu funkcionalnost od $3r \pm 0,7$ i sadržava manje od 20 % masenog udjela diizocijanata, računato na upotrijebljeni poliizocijanat
2. Formulacija prema zahtjevu 1 **karakterizirana time** da je poliizocijanat izabran iz skupine

- trifunkcijskih homologa difenilmetan-diizocijanata (MDI)
- trifenilmetan-4,4,4"-triiizocijanat
- tris-(p-izocijanato)-fenilester tiofosforne kiseline
- 5 - produkti trimerizacije MDI ili toluen-diizocijanat (TDI)
- alifatski triizocijanati
- produkt biuretiziranja heksametilen-diizocijanata (HDI)
- produkt trimeriziranja HDI (izocijanurat)
- izocijanurat izofron-diizocijanata (IPDI)
- 10 - adukti iz diizocijanata i niskomolekularnih triola,

pri čemu udio diizocijanata u smjesi poliizocijanata ne prelazi 20 % masenog udjela, a udio tetrafunkcijskih izocijanata ne prelazi 12 % masenog udjela, a udio višefunkcijskih poliizocijanata ne prelazi 2 % masenog udjela.

- 15 3. Formulacija prema zahtjevu 1, **karakterizirana time** da je poliizocijanat proizveden direktno kondenzacijom formaldehida i anilina uz naknadno fosgeniranje.
4. Formulacija prema barem jednom od prethodnih zahtjeva, **karakterizirana time** da je funkcionalnost poliizocijanata, dodatkom prekidača lanaffa iz skupine monofunkcijskih alkohola s do 36 atoma ugljika, monofunkcijskih primarnih i/ili sekundarnih amina i/ili merkaptana do 36 atoma ugljika i/ili smjesa polialkohola i/ili poliamina i/ili polimerkaptana s funkcionalnošću ispod 2, podešena na vrijednost između 1,3 i 3,45.
- 20 5. Formulacija prema barem jednom od prethodnih zahtjeva, **karakterizirana time** da se kao polioli koristite polieterdioli i/ili polietertrioli i/ili linearni i/ili slabo razgranati poliesterpolioli i/ili linearni i/ili slabo razgranati akrilester-kopolimer-polioli i/ili aromatski polieterdioli ili polioli.
- 25 6. Uporaba formulacije prema barem jednom od prethodnih zahtjeva, za pripremu pjenastih plastičnih materijala iz tlačnih spremnika za jednokratnu uporabu, **karakterizirana time** da formulacija prije uporabe sadržava slijedeće komponente:
 - 30 A) kao reaktivnu komponentu barem jedan izocijanat-prepolimer sa sadržajem diizocijanat-monomeraa ispod 5,0% masenog udjela, računato na prepolimer, s NCO-funkcionalnošću od 2 do 5, sa sadržajem NCO od 8 do 30 % masenog udjela, računato na prepolimer i viskoznost kod 25°C prema DIN 53015 od 5 do 200 Pas, pri čemu je prepolimer proizveden iz nekog triizocijanata s izocijanatom funkcionalnošću od 3,0 ± 0,7 s manje od 20 % masenog udjela diizocijanata, računato na upotrijebljeni poliizocijant.
 - B) barem jedan katalizator za reakciju izocijanatne skupine s HO skupinama,
 - C) barem jedan potisni plin s $K_p < -10^\circ\text{C}$ kod 1013 bara,
 - D) barem jedan stabilizator pjene te
 - E) eventualno aditive kao što su otapala, sredstva za zaštitu od požara i omekšivači.
- 40 7. Uporaba formulacije prema zahtjevu 6, **karakterizirana** slijedećim podacima o količinama:
 - 50 do 90 % masenog udjela prepolimera,
 - 0,1 - 5,0 % masenog udjela katalizatora,
 - 5 - 35 % masenog udjela potisnog plina i
 - 45 0,1 - 5,0 % masenog udjela stabilizatora pjene i
 - 0 do 51,5 % masenog udjela aditiva.
8. Uporaba formulacije prema zahtjevu 6 ili 7, **karakterizirana time** da se do 50 % NCO-prepolimera triizocijanata zamijeni tako proizvedenim NCO-polimerima iz TDI, HDI, IPDI i diola molne mase 60-3000, da sadržavaju malo monomera (posebice < 0,5 %) ili tako proizvedenim ciklotrimerizatima alifatskih diizocijanta s 4 do 12 Catoma, da sadržavaju malo monomera (posebice < 0,5 %) ili prepolimerima iz MDI sa sadržajem od 50-90 % masenog udjela 2,4-MDI i iz diola molne mase 60-3000, pri čemu bi se njihov sadržaj monomera o dgovarajućim vođenjem reakcije trebao podesiti na < 1%.
- 50 9. Uporaba formulacije prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5, **karakterizirana time** da se formulacija koristi kao jednokomporrentna masa za lijepljenje i brtvljenje koja otvrdnjava pod utjecajem vlage ili kao dvokomponentna masa za lijepljenje i brtvljenje za montažno lijepljenje, lijepljenje površina i/ili prevlačenje.
- 55 10. Uporaba formulacije, prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5, **karakterizirana time** da se formulacija koristi kao reaktivno taljivo ljepilo za montažno lijepljenje, lijepljenje površina i/ili prevlačenje.
- 60 11. Uporaba formulacije prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5, **karakterizirana time** da se formulacija s otapalima ili bez njih koristi kao ljepilo za kasiranje, za montažno lijepljenje, lijepljenje površina i/ili prevlačenje papira,

plastičnih folija, metalnih folija, tkanina, runjavih materijala i drugih materijala u obliku traka, pri čemu ovi mogu biti tiskani i/ili lakirani.

- 5 12. Uporaba prema zahtjevu 11, **karakterizirana time** da formulacija prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5 služi kao otvrđivač za jednu od komponenata ljepila koje sadržavaju hidroksilne skupine, amino-skupine, epoksi-skupine i/ili karboksilne skupine.
- 10 13. Uporaba formulacije prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5, **karakterizirana time** da se ova koristi kao primer (temeljni premaz) s otapalima m bez njih kod montažnog lijepljenja, lijepljenja površina i/ili prevlačenja supstrata.
14. Postupak za proizvodnju formulacije prema barem jednom od zahtjeva 1 do 5, **karakterizirana time** da se reakcija poliizocijanata s poliolum i prekidačem lanaca vrši u jednom ili dva proizvodna stupnja.
- 15 15. Jednokomponentna pjenasta plastična masa prema barem jednom od zahtjeva 6 do 8, **karakterizirana time** da se može proizvesti pod utjecajem vlage.
16. Dvokomponentna pjenasta plastična masa, **karakterizirana time** da se može proizvesti iz prve komponente prema barem jednom od zahtjeva 6 do 8 i nekog polioluma kao druge komponente.
- 20 17. Pjenasta plastična masa prema jednom od zahtjeva 6 do 8 ili 15, **karakterizirana time** da se koristi kao pjena za brtvljenje i montažu, a posebice na licu mjesta.

SAŽETAK

- 25 30 Opisane su poliuretanske formulacije s niskim sadržajem monomernih diizocijanata. U tu svrhu se najpovoljnije upotrebljavaju trifunkcijski izocijanati čija se funkcionalnost ev. može smanjiti nekim monofunkcijskim prekidačem lanaca na $3,0 \pm 0,7$. Zbog toga formulacije sadržavaju znatno manje količine lakih hlapljivih izocijanata. Ove formulacije su prikladne za uporabu kao reaktivna taljiva ljepila, ljepila za kasiranje, mase za lijepljenje / brtvljenje, reaktivni primjeri te za proizvodnju pjenastih plastičnih masa iz tlačnih spremnika za jednokratnu uporabu (aerosol doze). Zbog niskog sadržaja hlapljivih monomernih diizocijanata može se značajno reducirati trošak za mjere zaštite na radu, a osim toga je znatno olakšano uklanjanje ostataka koji zaostaju u spremnicima.