

jeil. a' brat

492/01

KÖZZÉTÉTEL

Eljárás cellás műanyag előállítására

A találmány tárgya eljárás poliéterpoliolokból és izocianát-prepolimerből előállított poliuratán bázisú formázott műanyag előállítására, amelynek során hajtószerként vizet, továbbá javított gázhozamú és javított reakcióviselkedésű különleges katalízist alkalmazunk.

PUR-bázisú, adott esetben cellás szerkezetű, de tömör felületű formázott műanyag előállítása régóta a technika állásához tartozik (US-A 4 065 410, US-A 4 218 543, 3 726 952, 1 365 215, 4 033 912, 4 024 090, 4 058 492, 4 098 731, 4 477 602, EP-A 17 928, 44 481, DE-A 31 33 859).

Ezek a formázott műanyagok évek óta cipőtalp előállítására is szolgálnak. Ha bizonyos halogéntartalmú hajtóanyagokat, például monofluor-triklór-metánt (R11), illetve R 141b és R 134a nevű, továbbfejlesztett változatait mellőzni szándékozunk és hajtóanyagként csak vizet alkalmazunk, olyan technikai problémák keletkeznek, amelyek a mai napig nincsenek teljesen megoldva.

Ugyanis víz alkalmazásakor az alábbi nehézségek adódnak: a formában való tartózkodási idő a méretstabilitás függvénye, az anyag hajlamos duzzadásra és növekedésre, mert a formatest a régebben szokásos idő után még nem terhelhető; ezt hosszabb tartózkodási idővel lehet kompenzálni, ezzel azonban a termelékenység csökken.

További figyelembe veendő pont a beszűkült sűrítési arány, azaz a formatest sűrűségének és a szabadon habosított anyag sűrűségének aránya. Míg régebben akár 2,8 sűrítési arányig lehetett formázni, a tapasztalatok szerint víz esetén a sűrítési arány csak 1,7 és 2,1 közötti lehet. Nagyobb érték esetén duzzadás lép fel, kisebb arány esetén a forma teljes kitöltésével akadnak problémák.

Azt találtuk, hogyha hajtóanyagként vizet és bizonyos fémkatalizátorokat alkalmazunk, nagy gázhozamot és korai jó mechanikai tulajdonságokat érhetünk el.

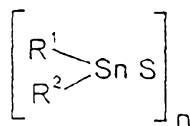


A találmány tárgya eljárás poliéter-poliuretán bázisú cellás műanyag forma-
testek előállítására olyan reakcióelegy formában történő felhabosításával, amely

- A) legalább egy nagyobb móltömegű poliéter- és/vagy poliészter-poliol-
komponensből,
- B) izocianát-komponensből,
- C) láncmeghosszabítóból,
- D) hajtóanyagból,
- E) amin- és fémaktivátorokból és
- F) további ismert segéd- és adalékanyagokból áll,

70-től 130-ig terjedő izocianát-szám betartása mellett, és az eljárásra jellemző, hogy

D) hajtóanyagként vizet alkalmazunk, adott esetben szerves hajtóanyag adagolása
mellett, és az E) aktivátor-komponens egy (I) általános képletű önvegyület, amelynek
képletében



R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül 1-10 szénatomos alkilcsoport vagy 6-
10 szénatomos arilcsoport vagy aralkilcsoport és

n értéke 1-től 4-ig terjedő szám, előnyösen 1, 2, 3 vagy 4.

A nagyobb móltömegű A) poliéter-poliol-komponens átlagos OH-
funkcionálitása 1,95-2,95, és az A) komponens előnyösen elegy

Aa) legalább egy 21-112 OH-számú poliéterpoliolból, amely kapható kétfunkciós
starter-vegyület például főleg primer OH-csoportokat tartalmazó propilén-
oxiddal és etilénoxiddal végzett alkoxilezésével és



Ab) legalább egy 20-56 OH-számú, 2,5-3,5 starter-funkcionálítású poliéter-poliolból, amely kapható megfelelő starter-vegyületek vagy elegyeik például főleg primer OH-végcsoportokat tartalmazó propilénoxiddal és etilénoxiddal végzett alkoxilezésével.

A polioloak szokásos töltőanyagokat tartalmazhatnak, amelyek például sztirol/akrilnitril ojtásával vagy polikarbamid-diszperzió formában diaminek és diizocianátok polioloakban végzett addicionáltatásával kaphatók.

A B) poliizocianát-komponens 10-25 tömeg% NCO-tartalmú prepolimer. Előállítható i) diizocianáto-difenil-metán és ii) 20-112 OH-számú, átlagosan 2,0-2,5 OH-funkcionálítású poliolkomponens reagáltatásával; az i) komponens karbodiimid-csoportokat tartalmazhat.

C) komponensként glikoloakat, így 1,2-etándiolt és 1,4-butándiolt stb. alkalmazunk.

A D) aktivátorok aminoszármazékai lehet trietilén-diamin, N-metil-imidazol, N,N-dimetil-benzilamin, amelyek részben semlegesítettek is lehetnek. A komponens más része a szintén ismert Sn(II)- vagy (Sn(IV)-karboxilátok vagy merkaptidek.

Az adott esetben alkalmazható F) segéd- és adalékanyagok például az alábbiakat soroljuk fel: felületaktív anyagok, habstabilizátorok, pórukszabályozók, belső elválasztóanyagok, színezékek, pigmentek, hidrolízis ellen védő anyagok, a gombák és baktériumok szaporodását megállító anyagok, fényvédőanyagok, antioxidánsok, a statikus feltöltődést gátló anyagok.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során a kiindulási anyagokat olyan mennyiségekben alkalmazzuk, amelyek 70-130 közötti, előnyösen 90-110 közötti izocianátszámnak felelnek meg. Az „izocianát-szám” terminuszon az izocianátcsoportok száma és az izocianátcsoportokkal reakcióba lépni képes csoportok száma százszal szorzott aránya értendő.



A találmány szerinti eljárás megvalósítása során a technika állásából ismert eljárásokra analóg módon járunk el. Ez általában azt jelenti, hogy az A) – F) komponenseket „poliol-komponenssé” egyesítjük és egy lépésben a B) poliizocianát-komponenssel zárt formában, például zárt fém- vagy műanyagformában reagáltatjuk, a szokásos kétkomponens-keverőberendezéseket alkalmazva. A formába juttatott reakcióelegy mennyiségét és a hajtóanyagként alkalmazott víz mennyiségét a fent megadott határokon belül úgy méretezzük, hogy a formában habosított anyag nyers sűrűsége $150\text{--}1000\text{ kg/m}^3$ legyen. A találmány szerint előállított termékek félkemény habanyagok tömör felülettel, azaz a DIN 53 505 szerint mért Shore-A-keményységük 15 és 75 közötti.

A találmány szerint előállított termékek legfontosabb alkalmazási területe a cipőgyártás, például habosított cipőtalp és egyéb cipőalkatrészek előállítása.

Példák

Az alábbi példákban a 100 izocianát-számot tartottuk be. A mechanikai tulajdonságokat $20\times 20\times 1\text{ cm}$ méretű próbatesteken határoztuk meg. A százalékos adatok tömegszázalékok.

Kiindulási anyagok

- A) Poliéter-poliolok
 - A1) 28 OH-számú, 70 % propilénoxidot és 30 % etilénoxidot és túlnyomó részben primer OH-csoportokat tartalmazó poliéter-poliol, amelynek starter-vegyület propilén-glikol volt
 - A2) 25 OH-számú, 80 % propilénoxidot és 20 % etilénoxidot és túlnyomó részben primer OH-csoportokat tartalmazó poliéter-poliol, amelynek starter-vegyület trimetilolpropán volt
 - A3) 56 OH-számú poliéter-poliol propilénoxidból, starter-vegyület propilén-glikol



A4) 56 OH-számú poliéter-poliol propilénoxidból, starter-vegyület trimetilol-propán.

B Poliizocianát

B1) Prepolimer, előállítva 56 tömegrész 4,4'-diizocianáto-difenil-metán (MDI) és 2 tömegrész 30 % NCO-tartalmú, részleges karbodiimidálásával előállított módosított MDI és 37 tömeg% A3) poliolt és 5 tömegrész A4) poliolt tartalmazó polioleleg reagáltatásával, 17,5 % NCO-tartalommal.

C Találmány szerinti katalizátor

Dibutil-ón-szulfid

24 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 200 ml vízzel és 5 ml etanollal készített oldatához 12,45 g dibutil-ón-oxidot adunk, majd 12 g ecetsavat csepegtetünk. Az elegyet szobahőmérsékleten egy órán át keverjük, utána 100 ml diklór-metánt adagolunk és a fázisokat szétválasztjuk. Betöményítés után 9,8 g dibutil-ón-szulfidot kapunk.

Elemzés: S talált: 12,5 %, számított: 12,3 %. Móltömeg 795 g/mol (ozmometriásan);

$n = 3$, a monomer móltömege 264.

1. táblázat

Komponens/példa	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A1) poliol	76,5							>	
A2) poliol	10							>	
1,4-butándiol	12							>	
1,2-etándiol	1							>	
trietylén-diamin	0,3							>	
stabilizátor DC190*	0,2							>	
víz	0,35	0,3	0,35	0,35	0,3	0,35	0,35	0,35	0,40
dibutil-ón-szulfid**	0,03	0,03	-	-	-	0,06	0,09	-	-
dibutil-ón-merkaptid	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,08	0,02
B1) prepolimer	90	88	90	90	88	90	90	90	92
nyers sűrűség (szabad) (kg/m ³)	284	304	340	340	360	268	260	340	283
nyers sűrűség (forma) (kg/m ³)	550							>	>
Sűrítési arány	1,93	1,8	1,62	1,62	1,52	2,05	2,1	1,62	1,94
Shore A	52	52	50	51	52	51	50	50	49
formából kivét 3 perc után	-	-	-	-	-	+	+	-	-
4 perc után	+	+	-	-	-	+	+	-	-
5 perc után	+	+	-	-	+	+	+	+	-
6 perc után	+	+	+	+	+	+	+	+	+
lemeztörés nélkül (+) lemeztöréssel (-)									
start idő mp	19	18	19	16	17	18	18	15	19
kikeményedési idő mp	37	32	37	36	32	35	35	30	38
emelkedési idő mp	50	50	50	48	50	50	50	50	55
tépesi idő*** mp	75	70	90	90	78	65	63	75	98

* gyártja: Air Products cég

** találmány szerint

*** az az idő, amely alatt a kész elastomerre jellemző, legalább 300 % szakadási nyúlás kialakul.

A találmány szerinti dibutil-ón-szulfid katalizátor rendkívül nagy gázhozamot biztosít, és nagyobb koncentrációk esetén a start-idő gyakorlatilag változatlan marad. A hajtási reakció előnyös lefolyása még a vízmennyiség csökkentését is lehetővé teszi anélkül, hogy a szabadon habosított minta nyers sűrűsége – a dibutil-ón-szulfid katalizátor nélküli mintához viszonyítva - nagyobb mértékben növekedne. Így a vízzel habosított talprendszerek számára optimális, kb. 2,0 sűrítési arányt lehet beállítani. Ezzel a méretstabilitás és a formakitöltés problémái kézben tarthatóvá válnak. A polimer kialakulása nem befolyásolt start-idő mellett korán befejeződik, így összeségben korábban lehet kivenni a formatestet a formából anélkül, hogy ez a receptúra szempontjából kritikus start-időt csökkentené. (Ez az eddig alkalmazott aktivátorok esetén mindig megfigyelhető.) A 2., 6. és 7. példa azt mutatja, hogy a dibutil-ón-szulfid mennyiségének emelése ellenére a start-idő állandó marad, a találmány szerinti aktiválás tehát latens hatású.

A találmány szerinti katalízis alkalmasságát az alábbi 2. és 3. táblázat is alátámasztja.

Például cipőtálpok biztonságos gyártásához az lenne a kívánatos, ha a talp zsugorodása (rövidülése) legjobban 0 %, legfeljebb 0,5 % lenne, mert a szerszámokat erre az értékre beállítják. Ha hajtóanyagként víz kerül alkalmazásra, bizonyos vízmennyiség felett (kb. 0,35 rész) ellenkező hatás, mégpedig a formatest növekedése (duzzadása) lép fel. Ez a késés gyakran ahhoz vezet, hogy a cipőtálp nem használható, mert a hossz- és a keresztirányú növekedés különböző.

A hagyományos katalízissal kivitelezett 9. példa mutatja, hogy a talp még 6 perc formában töltött idő után növekszik (duzzad).

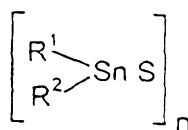


Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás poliéter-poliuretán bázisú cellás műanyag formatestek előállítására olyan reakcióelegy formában történő felhabosításával, amely

- A) legalább egy nagyobb móltömegű poliéter- és/vagy poliészter-poliol-komponensből,
- B) izocianát-komponensből,
- C) láncmeghosszabítóból,
- D) hajtóanyagból,
- E) amin- és fémaktivátorokból és
- F) további ismert segéd- és adalékanyagokból áll,

azzal jellemezve, hogy D) hajtóanyagként vizet alkalmazunk, adott esetben szerves hajtóanyag adagolása mellett, és az E) aktivátor-komponens egy (I) általános képletű önvegyületet tartalmaz, amelynek képletében



R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül 1-10 szénatomos alkilcsoport vagy 6-10 szénatomos arilcsoport vagy aralkilcsoport és

n értéke 1-től 4-ig terjedő szám,

és a kiindulási anyagokat 70-130 közötti NCO-szám betartásával reagáltatjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a D) hajtóanyagként vizet vagy vizet és szerves hajtóanyagot és az E) aktivátor-komponens olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül 1-6 szénatomos alkilcsoport és

n értéke 1, 2, 3 vagy 4.

kezi aláírás
dr. Székely Róza

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.
kezi aláírás