



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203548
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 11 78
(21) (PV 7449-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 01 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/20
C 08 K 5/17

(75)
Autor vynálezu

VÝLET JIRÍ ing., OTROKOVICE, PLÍČKA EDUARD ing., KARÁSEK OTAKAR
ing. a HLUŠTÍK KAREL ing., GOTTWALDOV

(54) Prodlužovač pro termoreaktivní systémy

1

Vynález se týká prodlužovačů pro termoreaktivní systémy, které je na bázi polyaminokarbamatů a které je vhodné do směsí pro vytváření nánosů, nátěrů, spojovacích, případně samonosných vrstev nebo fólií.

Pro vytváření — prodlužování řetězce — termoreaktivních systémů, především na bázi polyuretanů, se v současné době používá mnoho typů polyaminových prodlužovačů. Jsou to prodlužovače alifatického, aromatického i alicyklického charakteru, obsahující primární a sekundární aminogrupy. Aminogrupy obsahují aktivní vodík a jsou proto schopny polyadice s předpolymery. Podle požadovaných fyzikálních, především mechanických vlastností se volí typ prodlužovače. Tak je možno připravovat polymery od velmi tvrdých a křehkých až po vysoce elastické a měkké. V publikaci „Plastické kůže“ autorů Ing. R. Veseleho, V. Smejkal, Ing. A. Kratochvíla a Ing. C. Holčíka [SNTL, 1969, str. 132] se k prodlužování řetězců doporučují: hydrazin, dimethylpiperazin, m-fenylédiamin, 4,4-diaminodifenylmetan, N-metyl-bis(aminopropylamin) nebo jejich směsí. U polyuretanmočoviny je možné jako prodlužovač řetězce použít také vodu, která reaguje s koncovými

2

skupinami —NCO za vzniku aminogrupy a uvolnění kyslíčnicku uhličitého.

Aminová prodlužovačla je nutno dokonale rozmíchat v reakční směsi, aby byla rovnoměrně obsažena v celém objemu a tím byla zajišťována stejnoměrnost kvality směsi po vytvrzení. Tento požadavek je v mnoha případech obtížně splnitelný, protože již výchozí viskozita předpolymerů je značná a tím je míchání poměrně malých množství málo viskózních aminů ztíženo. Při tom k reakci aminů s reaktivními skupinami dochází již během míchání. U směsí je nutno ve zlomcích vteřiny dokonale promíchat viskózní předpolymery s aminem. Dokonalé míchání je zajišťováno v konstrukčně náročných míchacích hlavách a ve většině případů vykazuje různé nedostatky. Např. je třeba hlavy po jednotlivých cyklech proplachovat nebo čistit značným množstvím rozpouštědel, což zvyšuje pracovní i časovou a materiálovou náročnost technologického postupu.

Jinou možností, jak zajistit dokonalou dispergaci prodlužovačů ve směsích, je omezit reaktivitu aminových skupin blokováním. Pro alifatické aminy se používá adukt s fluoridem boritým, pro aromatické polyaminy adukt s chloridem sodným.

Adukt s fluoridem boritým je však ve směsích skladovatelný pouze 2 dny. V případě aromatických polyaminů má však adukt spíše zpoždovací účinek, což je zapříčiněno labilitou aduktu s chloridem.

Jsou také známy adukty s kysličníkem uhličitým. Jejich použití je popsáno v USA patentu 3 834 578. USA patent č. 3 635 908 popisuje použití polyaminokarbamatů v polyuretanových směsích. V USA patentu 3 344 175 je chráněna látka získaná reakcí kysličníku uhličitého s 4,4'-methylenbiscyklohexylaminem, která je vhodná zvláště pro zesíťování elastomerů na bázi kopolymerů vinylidenfluoridu a hexafluoropropenu, přičemž obsahuje alespoň 48,3 % trans, trans stereoizomeru. Procentový obsah trans, trans stereoizomeru pak ovlivňuje teplotu dekompozice.

Technologicky velmi důležitou vlastností sloučenin polyaminů s anorganickými solemi nebo kysličníkem uhličitým je vliv těchto sloučenin na stabilitu termoreaktivních směsí projevující se různou dobou skladovatelnosti.

Nevýhodou použití aduktů s fluoridem boritým a chloridem sodným je jejich omezená skladovatelnost v hotové směsi — zpravidla několik dní. Skladovatelnost směsí s polyaminy blokovány kysličníkem uhličitým je podstatně lepší. Nevýhodou však je, že povrchy vytvrzených tenkých vrstev jsou nerovné a potrhané, neboť se z prodlužovadla v průběhu dekompozice uvolňuje nejen aminové prodlužovadlo, ale i kysličník uhličitý, který účinkuje jako nadouvadlo v době, kdy nanosená vrstva je již viskózní, avšak snadno deformovatelná. Další nevýhodou těchto prodlužovadel je poměrně úzký interval termické dekompozice, který má za následek krátkou vytvrzovací dobu, což je z hlediska mechanických vlastností tohoto výrobku nevhodné. Prodlužovací reakce probíhá paralelně s vedlejšími reakcemi způsobujícími síťování produktu. Pokud jsou tyto reakce velmi rychlé, nedojde zpravidla k vytvoření dlouhých polymerních segmentů, takže výsledný produkt má ve srovnání se stejným produktem připraveným roztokovou polyadici podstatně horší mechanické vlastnosti.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje prodlužovadlo pro termoreaktivní systémy podle vynálezu, které je na bázi polyaminokarbamatů, vyznačující se tím, že se skládá nejméně ze dvou polyaminokarbamatů, odvozených od polyaminů s molekulovou hmotností 32 až 810, u nichž je rozdíl aminových čísel 325 až 3 300 mg KOH/g.

Výhodné je, když velikost částic alespoň dvou polyaminokarbamatů je v rozmezí 0,1 až 5 a 60 až 100 μm .

Použití prodlužovadla podle vynálezu umožňuje vytvářet nánosy termoreaktivních směsí, které mají po vytvrzení kvalitní a nelepivý povrch, který dovoluje bezprostřední manipulaci i nanášení dalších ná-

nosů. Také mechanické vlastnosti výrobků zesíťovaných tímto prodlužovadlem jsou podstatně lepší. Další výhodou prodlužovadla podle vynálezu je, že umožňuje přímou laminaci různých textilních materiálů nebo polotovarů, případně jiných pomocných nebo výztužných materiálů do pěnové vrstvy. Polyaminokarbamat s nejnižší hodnotou tepelné dekompozice umožní při tepelném zpracování částečné zpevnění nánosu. Do nánosu lze pak laminovat textilní nebo jiný útvar, přičemž nezreagovaná část směsi zajistí dokonalou adhezi lamináčního útvaru k částečně zreagované termoreaktivní směsi. Ke konečnému vytvrzení pak dojde při zvýšení teploty, při které se reakci zúčastní další polyaminokarbamaty.

Prodlužovadlo podle vynálezu lze připravit z diaminů i vícefunkčních polyaminů alifatické nebo cykloalifatické řady, případně z jiných derivátů obsahujících aminové skupiny, jako jsou polyaminoamidy, polyimidazolinu apod. a kysličníku uhličitého.

Bylo zjištěno, že pro ideální průběh prodlužovací reakce je třeba použít alespoň dva různé polyaminokarbamaty vzniklé reakcí dvou polyaminů o molekulové hmotnosti v rozmezí 32 až 810, u nichž se rozdíl aminových čísel pohybuje v rozmezí 325 až 3300 miligramů KOH/g. Tepelná dekompozice směsí polyaminokarbamatů takovouto aminů, zjištěná diferenciální termickou analýzou, probíhá v dostatečně širokém teplotním rozmezí s několika teplotními maximy, což má pozitivní vliv na vytváření pravidelné mikroporézní struktury s rovným a hladkým povrchem a výbornými mechanickými vlastnostmi. Vliv na šířku teplotního rozmezí má i velikost částic polyaminokarbamatů.

Směs obsahující prodlužovadlo podle vynálezu se postupně ohřívá od povrchu ke středu. Při ohřevu se rozkládá nejdříve polyaminokarbamat s nižší hodnotou tepelné dekompozice. Při rozkladu se uvolňuje kysličník uhličitý, kterého část unikne do ovzduší, a amin okamžitě reaguje s volnými skupinami předpolymeru. V případě, že je směs nanášena, vzroste viskozita nánosu a ten se stává schopným laminace. Přesto však zůstává v oblasti, kdy je schopen vyrovnávat povrchové nerovnosti, vzniklé vývinem a únikem kysličníku uhličitého. Postupným ohřevem na vyšší teplotu viskozita nánosu dále klesá, což přispívá nejen k vyrovnání povrchu, ale také ke zvýšení pohyblivosti segmentů makromolekul již prodloužených i kratších řetězců, mající za následek další růst makromolekul, k němuž postupně přispívá i polyamin uvolněný z polyaminokarbamátu s vyšší hodnotou teplotní dekompozice. Polyaminokarbamat s vyšší teplotou rozkladu způsobí nakonec zatuhnutí napěněného útvaru. Z uvedených skutečností je zřejmý mechanismus jímž dochází ke stupňovitému prodloužení doby

vytvrzení, které činí 200 až 300 % původní vytvrzovací doby a ve svých důsledcích vede ke zvýšení molekulové hmotnosti a s ním i ke zlepšení fyzikálních, především mechanických vlastností.

Pro bližší objasnění předmětu vynálezu uvádíme několik příkladů.

Příklad 1

Do 100 hmotnostních dílů bezvodého etanolu se vmíchá 30 hmotnostních dílů 7-metyl-4,10-dioxatridekan-1,13-diamin o molekulové hmotnosti 232,4 a aminovém čísle 482,0. Za míchání se pod hladinu zavádí sušený kysličník uhličitý, kterým se při teplotě 25 °C sráží bílá krystalická sraženina karbamátu. Po 1,5 hod. je zkouška na aminoskupiny negativní, karbamát se odděluje od roztoku filtrací, promyje etanolem a suší při 300 Pa a 50 °C. Suchý produkt se podrtí a proseje. Zachycuje se frakce 80 až 100 μ m krystalického charakteru.

Do 100 hmotnostních dílů odvodněného polyoxypropylenglykolu, jehož OH číslo je 56, se vloží 3 hmotnostní díly etyléndiaminu o molekulové hmotnosti 60,1 a aminovém čísle 1863,6. Do roztoku se při 20 °C zavádí kysličník uhličitý sušený přes molekulové síto. Kysličník uhličitý se při míchání zavádí pod hladinu tak dlouho, až je pH neutrální. Získá se disperze etyléndiaminokarbamátu v polyoxypropylenglykolu. Mikroskopické hodnocení ukazuje, že etyléndiaminokarbamát je ve formě částic kulového tvaru amorfního charakteru o velikosti v rozmezí 0,2 až 5 μ m.

Takto připravená disperze se přidáním toluylendiizokyanátu upraví na předpolymer, který se smíchá s 50 hmotnostními díly předpolymeru, připraveného z polyéteru a metylendifenyldiizokyanátu, do něhož bylo předem vmícháno 5,6 hmotnostních dílů 7-metyl-4,10-dioxatridekan-1,13-diaminokarbamátu.

Směs byla po natření na separační papír vytvrzována 4 minuty při 160 °C a poskytla plochý, vytvrzený, nelepivý, hladký útvar s pevností v tahu 2,2 MPa, tažností 320 % a pevností v dalším trhání 5,6 N/min.

Příklad 2

Do 50 g polypropylenglykolu s molekulovou hmotností 2000 bylo naváženo 3 g diaminoetanu a za intenzivního míchání byl do roztoku vháněn sušený kysličník uhličitý až do neutrálního pH roztoku. Získá se nepravý roztok polypropylenglykolu a etyléndiaminokarbamátu. Potom byl za míchání přidán roztok 25 g difenylmetan-4,4'-diizokyanátu v 50 ml polypropylenglykolu a 2 kapky dibutylcindilaurátu.

Za teploty 30 °C směs zragovala na předpolymer s viskozitou 39 Pas/30 °C.

Do této směsi bylo dále zamícháno 256 g předpolymeru z polypropylenglykolu o mo-

lekulové hmotnosti 100 a difenylmetan-4,4'-diizokyanátu s obsahem 5,35 % koncových —NCO skupin a 35 g práškového izoforondiaminokarbamátu, připraveného v etanolu z izoforondiaminu o molekulové hmotnosti 170,3 a aminovém čísle 659,0, zaváděním kysličníku uhličitého, odsátím sraženiny, promytím, vysušením a mletím. Etyléndiaminokarbamát, odvozený od etyléndiaminu o molekulové hmotnosti 60,1 a aminovém čísle 1863,6, tvoří s izoforondiaminokarbamátem směs s rozmezím teploty dekompozice 80 — 160 °C při maximech 115, 137 a 140 °C, měřeno diferenciální termickou analýzou. U směsi předpolymerů a karbamátů, uvedených v příkladu, lze po vytvrzení v sušárně při 155 °C za 3 minuty získat mikroporézní fólii s pravidelnou strukturou, rovným povrchem, s pevností v tahu 1,76 MPa, tažností 357 % a pevností v dalším trhání 3,82 N/min.

Příklad 3

V příkladu je jako prodlužovadla použita směs práškového etyléndiaminokarbamátu a pentametyléndiaminokarbamátu v hmotnostním poměru 2 : 1. Rozmezí teplotní dekompozice této směsi je podle stanovení diferenciální termické analýzy 80 — 201 °C s maximy při 140 a 149 °C.

Směs karbamátů byla připravena tak, že byly do 15 dílů etylacetátu naváženy 2 díly etyléndiaminu o molekulové hmotnosti 60,1 a aminovém čísle 1863,6 a 1 díl pentametyléndiaminu o molekulové hmotnosti 102,2 a aminovém čísle 1095,6. Do tohoto roztoku byl přiváděn sušený kysličník uhličitý. Teplota roztoku byla udržována chlazením na 20 °C. Po dosažení neutrálního pH byla sraženina odfiltrována na fritě, promyta rozpouštědlem, vysušena ve vakuové sušárně a potom mleta na vibračním mlýnku. Byl získán prášek s velikostí částic 20 — 40 μ m.

6,7 dílu tohoto prášku bylo zamícháno do 100 dílů předpolymeru z polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 1200 a difenylmetan-4,4'-diizokyanátu s obsahem —NCO skupin 4,81 %. Po vmíchání 10 g kaolinu, 1 g barevného pigmentu a 1 g silikonového stabilizátoru pěny, byla nanesením 0,3 mm silné vrstvy na separační papír a vytvrzením v sušárně za teploty 155 °C během 2 minut připravena mikroporézní fólie s pevností v tahu 1,23 MPa, tažností 320 % a propustností páry 3,54 mg/cm².h.

Příklad 4

V 250 ml baňce bylo zahříváno 100 g hydrazinhydrátu k varu. Páry hydrazinhydrátu byly vedeny přes uzavěr hydroxidu draselného do kondenzačního nádstavce, chlazeného ledem, kde se zachycuje hydrazin.

Do 100 g polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 2000 bylo naváženo 1,1 g hydrazinu, o aminovém čísle 3493,4 o moleku-

lové hmotnosti 32,06, odebraného z kondenzačního nástavce a 1,4 g 1,4-diaminobutanu o aminovém čísle 1270,6 a molekulové hmotnosti 88,2. Za míchání byl pod hladinu roztoku veden proud sušeného kyslíčnicku uhličitého.

Po 1,5 hodině byl roztok neutrální.

Byla získána disperze směsi karbamátů o velikosti částic měřených mikroskopicky $0,1 - 5 \mu\text{m}$ s hlavním podílem okolo $2 - 3 \mu\text{m}$.

Z polypropylenglykolu v uváděné směsi byl po přidání 17,4 g toluilendiizokyanátu a dvou kapek dibutylcindilaurátu připraven izokyanátový předpolymer. Po vmíchání plniv, pigmentů a povrchově aktivních látek je tato směs vhodná pro přípravu tenkých mikroporézniích fólií s jemnou strukturou a hladkým povrchem.

Příklad 5

Ve 100 g polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 2000 bylo rozpuštěno 27 g polyaminoamidu odvozeného od polyaminu o molekulové hmotnosti 810 s aminovým číslem 207,4 a za míchání vhaňen sušený kyslíčnick uhličitý. Po ukončení reakce — směs má neutrální reakci na směsný indikátor — přidáno 17,4 g toluylendiizokyanátu a 2 kapky dibutylcindilaurátu. Při teplotě 30°C a za 24 hodin byla tak připravena směs izokyanátově končeného předpolymeru s karbamátem disperzního charakteru o velikosti částic $0,5 - 3 \mu\text{m}$.

Do takto připravené směsi bylo dále vmícháno 160 g předpolymeru, připraveného ze 106,7 g polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 1000, 53,3 g difenylmetan-4,4'-diizokyanátu s obsahem 5,48 % koncových —NCO skupin a 16,7 g práškovitého hexametyléndiaminokarbamátu, odvozeného od aminu o aminovém čísle 963,9 a molekulové hmotnosti 116,2. Velikost částic karbamátu byla v rozmezí 75 až $90 \mu\text{m}$. Natřením této směsi na separační papír ve vrstvě 0,3 mm silné a po vytvrzení v sušárně za 3 minuty, za teploty 160°C byla získána mikroporéznií vrstva 0,57 mm silná s pevností v tahu 2,18 MPa a propustností pro vodní páry 3,83 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$.

Příklad 6

Do 100 g polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 2000 bylo naváženo 4,0 g ethylendiaminu o molekulové hmotnosti 60,1 a aminovém čísle 1863,6 a 1,2 g hexamethylendiaminu o molekulové hmotnosti 116,2 a aminovém čísle 963,9. Aminy byly sráženy na karbamáty probubláváním sušeného kyslíčnicku uhličitého do neutrální reakce. Potom bylo do směsi vmícháno 17,4 g toluylendiizokyanátu a 1 kapka dibutylcindilaurátu. Reakce polyéteru s diizokyanátem

proběhla při teplotě místnosti (cca 25°C) za 24 hodin.

Do takto vzniklé směsi bylo zamícháno 20 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,53 a viskozitou 10 Pas/ 25°C . Natřením této směsi na separační papír a vytvrzením za 2 minuty při 150°C byla získána mikroporéznií fólie s hladkým povrchem a dobrými mechanickými vlastnostmi.

Příklad 7

Do 80 g předpolymeru z polytetrametylenglykolu a toluilendiizokyanátu s obsahem —NCO skupin 6,18 % a 20 g předpolymeru z polykaprolaktanu a difenylmetan-4,4'-diizokyanátu s obsahem —NCO skupin 3,27 % bylo vmícháno 7 g práškového hexametyléndiaminokarbamátu, odvozeného od aminu s molekulovou hmotností 116,2 a aminovým číslem 963,9 a 2,7 g práškového izoforondiaminokarbamátu, odvozeného od aminu s molekulovou hmotností 170,3 a aminovým číslem 659,0 a 2,7 g diaminodicyklohexylmetankarbamátu, odvozeného od aminu s molekulovou hmotností 210,4 a aminovým číslem 582,3. Práškové karbamáty byly připraveny srážením příslušných aminů v etanolu, odfiltrováním sráženiny, promytím, vysušením za vakua a semletím produktu na vibračním mlýnku. Nanesením směsi předpolymerů a karbamátů na separační papír šterbinou 0,3 mm, byla získána mikroporéznií fólie 0,57 mm silná, s pevností v tahu 1,52 MPa, pevností v dalším trhání 3,52 a objemové hmotnosti 370 kg/m^3 . Reakční směs je velmi stabilní při skladování.

Příklad 8

Do 50 g polypropylenglykolu o molekulové hmotnosti 1400 bylo naváženo 4,3 g ethylendiaminu o molekulové hmotnosti 60,1 a aminovém čísle 1863,6. Za intenzivního míchání byl pod hladinu roztoku veden proud kyslíčnicku uhličitého, sušeného přes molekulové síto 4 Å.

Za 1 hodinu bylo pH roztoku neutrální.

Byla získána disperze ethylendiaminokarbamátu v polypropylenglykolu. Částice měly kulovitý tvar s velikostí $0,1 - 5 \mu\text{m}$. Do této disperze bylo postupně vmícháno 35,7 g difenylmetan-4,4'-diizokyanátu v 50 g polypropylenglykolu molekulové hmotnosti 1400 a přidány dvě kapky dibutylcindilaurátu. Směs zreagovala při teplotě místnosti do druhého dne. Viskozita směsi byla 45 Pas/ 30°C . Do této směsi bylo vmícháno 100 g předpolymeru z polykaprolaktanu molekulové hmotnosti 830 a difenylmetan-4,4'-diizokyanátu s obsahem —NCO skupin 6,24 % NCO a 6,9 g práškového izoforondiaminokarbamátu — připraveného srážením příslušného aminu o molekulové hmot-

nosti 170,3 a aminovém čísle 659 v metanolu kyslíčnickem uhličitým, odsátím a promytím na filtrační nálevce, potom vysušením, přemletím a přesetím. Velikost částic práškového karbamátu se pohybovala od 65 — 100 μm , s hlavním podílem velikosti okolo 80 μm .

Z této směsi předpolymerů a karbamátů byla po natření natěrací špachtlí se štěrbínou 0,3 mm a vytvrzení v sušárně při 156 °C za 2 minuty získána mikroporézní fólie, o tloušťce 0,60 mm, pevností v tahu 1,41 MPa, pevnost v dalším trhání 4,46 N/mm² a propustností 4,32 mg/cm².h.

Prodłużovadlo podle tohoto vynálezu je možno s výhodou použít jako jednu z reaktivních složek zejména u polyuretanových systémů.

Termoreaktivní systémy obsahující pro-

dłużovadlo podle vynálezu je možno zvlášť výhodně využít při přípravě odlévaných nebo nanášených vrstev, které jsou po vytvrzení převedeny do meziproduktů nebo produktů ve formě odlitků, ochranných, krycích, případně izolujících nátěrů, elastických i tvrdých nánosů, samonosných nebo spojovacích vrstev, případně fólií, ale i tvrdých pěnových hmot pro tepelnou a elektrickou izolaci, k výrobě vrstvených těles, výplňových hmot pro samonosné konstrukce z kovů, dřeva nebo plastických hmot. V izolační technice se mohou tyto hmoty použít k obkládání chladniček, při stavbě karosérií dopravních prostředků všeho druhu. Elastické vrstvy je možno s výhodou aplikovat ve výrobě plastických kůží pro různé účely, zejména v obuvnictví, čalounictví, galanterii, oděvnictví.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prodłużovadlo pro termoreaktivní systémy, které je na bázi polyaminokarbamátů, vyznačující se tím, že se skládá nejméně ze dvou polyaminokarbamátů, odvozených od polyaminů s molekulovou hmotností 32 až 810, u nichž je rozdíl aminových čísel 325 až 3 300 mg KOH/g.

2. Prodłużovadlo podle bodu 1, vyznačující se tím, že velikost částic alespoň dvou polyaminokarbamátů je v rozmezí 0,1 až 5 a 60 až 100 μm .