



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208040

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 09 79

(21) (PV 6502-79)

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 01 10 82

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/10

(75)

Autor vynálezu

VÝLET JIŘÍ ing. OTROKOVICE,
PLÍČKA EDUARD ing. a
KARÁSEK OTAKAR ing. GOTTWALDOV

(54) Bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi s nízkou viskozitou a vysokou skladovací dobou a způsob jejich výroby

Vynález se týká bezrozpouštědlových termoreaktivních směsí, vyznačujících se nízkou viskozitou a vysokou skladovací dobou a jednoduchého způsobu jejich výroby.

Stále se rozšiřující sortiment surovin pro polyuretany a v souvislosti s tím rozšiřující se pole možností modifikovat v potřebném směru užité vlastnosti polyuretanů poskytuje také nové možnosti zpracovatelským technologiím. Vynikající vlastnosti polyuretanů za běžných i nízkých teplot umožnily jejich využití k přípravě syntetických usní pro nejrůznější účely, mezi jinými i v obuvnickém průmyslu. Zjištění, že lze z roztoků polyuretanů koagulací získat mikroporézní plošné útvary s dobrou propustností, dalo vznik průmyslové výrobě poromerik tj. syntetických usní, použitelných jako vrškový obuvnický materiál s možností atraktivních povrchových úprav.

Koagulované nánosy a jejich příprava však sebou nesou rizika ekologická, která vznikají až po delším provozu a vedle toho způsobují i technologické a ekonomické problémy, související s regenerací rozpouštědla.

Snaha o řešení otázek, vzniklých při používání rozpouštědel, zvláště dimetylformamidu vedla k vývojovým pracem, zaměřeným na získání stejně kvalitních materiálů postupy jednoduššími.

Suchý způsob přípravý mikroporézních vrstev

odstranil sice koagulační zařízení, zůstaly však problémy s ekonomikou regenerace rozpouštědel a vznikly navíc otázky požární bezpečnosti provozu.

Možnost aplikovat technologii přípravy měkkých pěn způsobem pro přípravu tenkých porézních nánosů, byť i s použitím složitějšího dávkovacího, míchacího a nánosovacího zařízení ukázala, že bezrozpouštědlové polyuretanové systémy existují. Snaha o další zjednodušení pak vedla k systémům, v nichž je jedna z hlavních složek – izokyanátů nebo prodlužovadlo blokováno, přičemž skladovací stabilita hotové směsi je různá podle způsobu blokace. Jsou-li blokovány izokyanátové skupiny, je skladovatelnost směsi omezená a závisí jak na typu blokovacího činidla, na typu aduktu činidla a izokyanátovou skupinou končeným předpolymérem, tak i na typu prodlužovadla, jímž je zpravidla polyamin.

Jsou-li blokovány polyaminy, je skladovatelnost směsi, adjustovaných pro použití někdy malá, v případě metylendianilinu blokováného chlorem sodným asi 2 dny, jindy větší, v případě polyaminokarbamatů může být skladovatelnost za dodržení určitých předpokladů i neomezená. Separátní příprava polyaminokarbamatů přípravu směsí komplikuje, zavádí do technologie pomocné materiály – rozpouštědla, nesoucí sebou všechna

rizika bezpečnostní i problémy ekonomické, spojené s jejich regenerací. V případě jednostupňové přípravy polyaminokarbamatů mají směsi vyšší viskozity, které ztěžují proces natírání a odlišují se pak markantně od jednoduchého nanášení past polyvinylchloridových.

Nevýhody současného stavu odstraňují termoreaktivní bezrozpuštědlové směsi s nízkou viskozitou a vysokou skladovací dobou, obsahující izokyanátovou skupinou končené produkty reakce lineárních nebo větvených polyeterů, polyesterů, polybutadienů nebo kopolymerů butadienakrylátových s hydroxylovým končením s molekulovou hmotností 300–5000 nebo produkty jejich směsí s polyizokyanáty alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými nebo jejich směsí připravované způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahují prodlužovadla na bázi aduktů alkanolaminů, s výhodou na bázi polyfunkčních alkanolaminů nebo adukty směsí polyaminů s alkanolaminy s kyslíčnickem uhlíčitým.

První, základní složkou směsí jsou izokyanátovou skupinou končené produkty reakce izokyanátů s polyoly, polyestery, příp. polybutadieny s hydroxylovým končením nebo kopolymery butadienakrylové s hydroxylovým končením, nebo směsi izokyanátů se směsí polyolů, polyesterů příp. polybutadienů s hydroxylovým končením nebo kopolymerů butadienakrylových hydroxylově končených. Polyizokyanáty mohou být aromatické, alifatické, cykloalifatické příp. jejich směs.

Druhou složkou je alkanolamin nebo směs alkanolaminů nebo směsi alkanolaminů s polyaminy, které jsou působením kyslíčnicku uhlíčitého v bezvodém prostředí převedeny na adukty alkanolaminkarbamaty. Tyto adukty jsou termolabilní, takže je lze zvýšením teploty směsi rozložit na alkanolaminy a kyslíčnick uhlíčitý. Alkanolaminy za této zvýšené teploty pochopitelně fungují jako prodlužovadla. Nejprve reaguje s izokyanátovými skupinami aminoskupina, teprve potom hydroxylová skupina. Výsledkem těchto reakcí je postupné vytvrzování termoreaktivní směsi, které je provázeno postupným zvyšováním viskozity, což se projeví v možnosti připravit zcela hladké povrchy.

Jednostupňový způsob přípravy termoreaktivní směsi poskytuje další technické výhody jako příprava směsi je velmi jednoduchá a všechny hlavní operace lze provést rychle v jednom aparátě – vzniklé blokované prodlužovadlo vypadává v roztoku do směsi ve velmi jemné formě o stejnoměrné velikosti částic a použité alkanolaminy známé jako sorbční činidla zvyšují sorbci kyslíčnicku uhlíčitého do polyolové složky a urychlují dosažení úplné blokace aminoskupin, takže lze po přidání izokyanátové složky dosáhnout nízké viskozity předpolymeru, který jinak již při stopových množstvích vícefunkčních aminosloučenin prodlužováním značně zvyšuje viskozity předpolymerů a činí je obtížně zpracovatelnými. Stejněměrná velikost částic, vznikající za podmínek přípravy,

dává vytvrzenému útvaru stejnoměrnou porozitu, postupné zvyšování viskozity umožňuje vzájemnou komunikaci dutin a dává struktuře vynikající paropropustnost.

Nízká viskozita směsi umožňuje snadné vmíchávání aditiv do směsi s minimálními energetickými nároky na míchací zařízení.

Jednostupňový způsob přípravy termoreaktivních bezrozpuštědlových směsí spočívá v operacích, které lze provést všechny v jednom aparátě, vybaveném míchacím zařízením, upraveným pro evakuaci s možností ohřevu a chlazení. V prvním stupni se provede v aparátě odvodnění polyolu resp. složek s hydroxylovým končením, po naplnění aparátu se za vyhřívání a míchání zvyšuje teplota ke 100 °C podle termické stability vložené polyolové složky za současného odstraňování vody při evakuaci celého zařízení. Máme-li k dispozici vody zbavenou polyolovou složku, lze tento pracovní stupeň vynechat. Je však možno v tomto stupni sušit aditiva, jinak dávkovaná až v poslední fázi přípravy směsi jako plniva, barviva, surfaktanty a pod. a sušit je po přimíchání do polyolu za zvýšené teploty, míchání a při evakuaci aparátu čímž se ušetří manipulace se sypkými aditivy, jejich sušení, přechovávání v suchém stavu, třídění velikosti částic, neboť sušením zpravidla dochází ke vzniku aglomerátů. Mícháním aditiv s polyoly během odstraňování vody dochází k homogenizaci směsi a nadto se snižuje nebezpečí zanesení vody do hotové směsi při použití práškových aditiv. Voda by mohla způsobit nadloužení předpolymeru a zvýšení viskozity.

Další technologickou operací po předchozím odvodnění směsi a po ochlazení odvodněného polyolu je příprava alkanolaminkarbamatů, která se provádí po nadávkování alkanolaminu za míchání a zavádění sušeného kyslíčnicku uhlíčitého pod hladinu roztoku polyolu s alkanolaminem. Ukončení reakce lze sledovat vymizením alkalické reakce roztoku a vizuálně zbledením nebo mléčným zákalem směsi. Po ukončení tvorby karbamatů se směs ochladí k teplotě okolo 0 °C, za stálého míchání se nadávkuje izokyanátová složka a katalyzátor, nebo směs katalyzátorů. Chlazení a míchání je nutné z toho důvodu, aby nedošlo k místnímu přehřátí směsi exotermní reakcí izokyanátových a hydroxylových skupin na předpolymeru, čímž by mohlo dojít k rozkladu aduktu kyslíčnicku uhlíčitého s aminoskupinou, prodloužení řetězce a k růstu viskozity. Po hodinovém chlazení a míchání lze chlazení vypnout a za míchání nechat směs ohřát samovolně na pokojovou teplotu. Nyní již obsahuje směs všechny potřebné přísady a proto se ponechá ještě zhruba 20 hodin dozrát, což v tomto případě znamená dokončení tvorby předpolymeru za pokojové teploty. To se může provést v tomtéž aparátě, nebo po přepuštění do zračních nádrží.

Základní podmínkou pro celou přípravu zraní i skladování je bezvodé prostředí a bezvodá ochranná atmosféra nad hladinou roztoku, resp. směsi v aparátě.

Celá příprava směsi, vycházíme-li z odvodnění polyolové složky, může být ukončena během 4 hodin s dozráním předpolymeru a tedy k použití může být připravena během 24 hodin.

Výhodou termoreaktivní směsi podle vynálezu je její nízká viskozita, umožňující snadnou zpracovatelnost a vysoká, prakticky neomezená skladovací doba za podmínky, že hladina směsi bude chráněna při všech technologických operacích a manipulacích bezvodou atmosférou. Výhodou postupu přípravy termoreaktivní směsi podle vynálezu je jeho jednoduchost, možnost vyrobit směs adjustovanou k použití v jednom aparátě ve velmi krátké době.

Pro bližší objasnění předmětu vynálezu slouží několik příkladů:

Příklad 1.

V nerezovém reaktoru, opatřeném násypným otvorem, teploměrem, přívodem kyslíčnicku uhličitého přes sušič s molekulovým sítem 0,4 nm, s duplikátorem, napojeným na horkou a studenou vodu, opatřeném chladičem, který byl připojen k olejové vývěvě s předlohou, se mísila navážka 4 kg polyoxypropylenového triolu s molekulovou hmotností 3550, navážka 500 g jemně mletého síranu barnatého, 25 g silikonového surfaktantu. Směs se za stálého míchání ohřála na 120 °C a za vakua 0,13 kPa se během 3 hodin zcela zbavila vlhkosti. Po této době se prostor nad směsí naplnil sušeným kyslíčnickem uhličitým a do pláště reaktoru se zaváděla chladicí voda. Během 15 min. bylo dosaženo teploty směsi 25 °C, násypným otvorem se nadávkovalo 127 g 3-aminopropanolu, násypný otvor se ponechal pootevřený a začalo se za intenzivního míchání se zaváděním sušeného kyslíčnicku uhličitého. Za 1 hodinu byla směs odzkoušena s negativním výsledkem na přítomnost aminoskupin a začalo se s intenzivním chlazením solankou. Jakmile bylo ve směsi dosaženo teploty 5 °C, bylo násypným otvorem, za stálého přívodu kyslíčnicku uhličitého, nadávkováno do směsi 594 g toluendiizokyanátu a 1 g dibutylcindilaurátu. Nádoba se uzavřela, přívod kyslíčnicku uhličitého se zastavil a směs se míchala po dobu 1 hodiny při 5 °C. Pak byl přívod chladicí kapaliny zastaven, směs se míchala další 3 hodiny bez chlazení a po této době se vypustila do připravené nádoby. Před uzavřením se naplnila nádoba sušeným dusíkem. Příští den tj. zhruba za 23 hodin byla směs zkoušena viskozimetricky i na vytvrzení.

Viskozita směsi, měřená viskozimetrem Brookfield, vykazovala hodnotu 5,5 Pas/30 °C, měřeno čidlem 6 při rychlosti 20.20g směsi se promíchalo s 0,1 g práškové červeně a směs se natřela nožem se šterbinou 0,3 mm na desénovaný separační papír. Vytvrzení směsi se provedlo při 160 °C v čase 4 min. Po této době byla směs vyjmuta ze sušárny a ponechána vychladnout na vzduchu. Vznikl nelepivý, porézni, hladký útvar o tloušťce 0,45 mm, s výbornými mechanickými vlastnostmi.

Viskozita směsi, měřená za 2 měsíce od data výroby, dala hodnotu 5,5 Pas/30 °C.

Příklad 2.

Do kulaté skleněné baňky o obsahu 2000 ml s míchadlem, teploměrem a zaváděčkou kyslíčnicku uhličitého se vložilo 1,2 kg bezvodé směsi, složené ze 400 g polybutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000 a 800 g 1-etylaminobutanolu – 2, 8,7 g N,N' – bis – 3 aminopropyl – etylendiaminu a 18 g silikonového surfaktantu. Za míchání se do směsi zavádí suchý kyslíčnick uhličitý za vzniku jemné bílé sraženiny karbamátů. Po 1 hodině sycení roztoku kyslíčnickem uhličitým provedená zkouška na přítomnost aminoskupin poskytla negativní výsledek a proto bylo započato s chlazením směsi na teplotu 5 °C, po jejímž dosažení se do směsi přidala směs 283 g toluendiizokyanátu. Ustálení teploty na 5 °C bylo dosaženo za 15 min., načež bylo přidáno 0,9 g oktoátu cínatého a 2,5 g N – metylmorfolinu. Míchání, spojené s chlazením se provádělo ještě po dobu 1 hodiny, pak se odstranila chladicí lázeň a směs se za míchání ponechala pozvolna ohřát na teplotu místnosti. Po dozrání směsi, přibližně za 24 hodin byla stanovena viskozimetrem Brookfield viskozita 24,7 Pas při 30 °C. 20 g takto připravené směsi bylo smícháno s 5 g kaolínu a nalito do dutiny kovového pouzdra válcovitého tvaru, opatřeného separačním silikonovým povlakem a předem vyhřátého na 140 °C. Směs během 2 min. napěnila, vyplnila zcela dutinu a ztuhla na elastickou napěněnou hmotu, která dozrála za 6 dní a byla vhodná pro výrobu elastického měkkého těsniva.

Příklad 3.

Do 4 litrové duplikované nádoby bylo vloženo 3000 g odvodněného polyoxypropylenglykolu s molekulovou hmotností 2000, 15 g silikonového surfaktantu a 105 g aminoetyletanolaminu. Za stálého míchání se směs po dobu 1,5 hod. probublávala sušeným kyslíčnickem uhličitým, poslední půlhodinu za intenzivního chlazení, takže se dosáhlo během 40 min. teploty 10 °C ve směsi. Do směsi pak bylo přidáno 540 g toluendiizokyanátu, chladicí vodou byla teplota opět upravena na 10 °C, načež bylo přidáno 0,5 g oktoátu cínatého a 0,5 g N-metylmorfolinu. Směs byla míchána ještě 2 hodiny, přičemž bylo vypnuto chlazení a teplota se samovolně zvyšovala na teplotu místnosti. Směs byla ponechána 24 hodin dozrát, poté byla viskozimetrem Brookfield stanovena viskozita 9,2 Pas při 30 °C čidlem 6 při rychlosti 10. Po čtrnáctidenním stání byla znovu měřena viskozita a nebyl shledán rozdíl mezi dřívějším stanovením.

250 g této směsi bylo smícháno s 18,75 g mletého síranu barnatého, 6,25 g jemně mletého kaolínu, 1,25 g žlutého práškového pigmentu a 5 g silikonového surfaktantu. Směs měla při 30 °C viskozitu 10,5 Pas.

Na separační papír byla nanášecím nožem nanesena vrstva směsi o tloušťce 1 mm, která byla

208 040

vytvrzena při 165 °C za 4 min. Několikrát opakovaným nánosem s následujícím vytvrzením byla vyrobena pěnová vrstva o tloušťce 15 mm, která měla na řezu jemnou porézní strukturu s nerozeznatelnými spoji následných vrstev.

Příklad 4.

Do 2 litrové trojhrdlé baňky, opatřené míchadlem s těsněním, teploměrem a přívodem suchého kyslíčnicku uhlíčitého bylo naváženo 380 g sušeného polybutadienového kaučuku s obsahem 1,7 % hmotnostních koncových hydroxylových skupin, 880 g sušeného polypropylenglykolu s molekulovou hmotností 2000, 74 g 4 – metyl – 4 – aminopentanolu – 2 a 5 g silikonového surfaktantu. Za míchání byla směs ochlazena na 15 °C a probublávána suchým kyslíčnickem uhlíčitým do vymizení reakce na aminové skupiny. Takto vzniklá směs byla dále chlazená na 5 °C a postupně přidáno 220 g toluendiizokyanátu a 0,15 dibutylcindilaureátu. První část reakce probíhala za chlazení a míchání 4 hod. Potom bylo míchání a chlazení vypnuto a směs nechána doreagovat do druhého dne. Druhý den bylo vmícháno 117 g síranu bornatého, 39 g kaolinu, 30 g silikonového surfaktantu a 8 g práškového barviva. Směs měla viskozitu

21,2 Pas/20 °C. Byla z ní připravena pěnová střední vrstva pro useň obuvnického typu, která byla tvořena povrchovou vrstvou z roztoku alifatického polyuretanového polymeru cca 0,05 mm silné, střední vrstva 0,45 mm silná z uvedené směsi, nalepená vodnou disperzí na bázi polyuretanů a polyakrylátů na netkanou podložku tvořenou polypropylenovými a polyamidovými vlákny. Laminát tohoto složení měl velmi dobré mechanické vlastnosti, tj. pevnost v tahu 7,2 MPa, pevnost v dalším trhání 27,8 N, mnohonásobné ohyby Bally při 25 °C 400 kc bez porušení Bally při – 25 °C 50 kc a paropropustnost 2,16 mg/m²/hod.

Termoreaktivní směsi podle vynálezu je možno výhodně použít při přípravě odlévaných, nanášených, máčených nebo stříkaných vrstev, které jsou po vytvrzení převedeny do meziproduktů nebo produktů ve formě odlitků, ochranných, krycích nebo těsnících nátěrů nebo vrstev, elastických i tvrdých nánosů, samonosných i spojovacích vrstev, k výrobě vrstvených těles, výztužných hmot, k obkládání chladniček, při stavbě karoserií a elastické vrstvy je možno s výhodou aplikovat ve výrobě plastických kůží pro různé účely, v oděvnictví, obuvnictví, galanterii i čalounictví.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi s nízkou viskozitou a vysokou skladovací dobou, vhodné zejména k přípravě nátěrů, nástřiků, nánosů, případně samonosných vrstev a fólií, obsahující izokyanátovou skupinou končené produkty reakce lineárních nebo větvených polyeterů, polyesterů, polybutadienů nebo kopolymerů butadienakrylátových s hydroxylovým končením s mol. hmotností 300 až 5000 nebo produkty jejich směsí s polyizokyanáty alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými nebo jejich směsí, vyznačené tím, že obsahují prodlužovač na bázi aduktů alkanolaminů, s výhodou na bázi polyfunkčních alkanolaminů nebo adukty směsí polyaminů s alkanolaminy s kyslíčnickem uhlíčitým.

2. Bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují aditiva nebo modifikující složky a to 0,02–10 % hmotnostních povrchově aktivních látek silikonového nebo nesilikonového typu, 0,02–50 % hmotnostních plnidel anorganického původu a 0,02–10 % hmotnostních barevných složek.

3. Způsob výroby bezrozpouštědlových termoreaktivních směsí podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se odvodněný polyeter, polyester, polybutadien nebo kopolymer butadien-akrylátový, lineární nebo větvený, s molekulovou hmotností 300 až 5000, nebo jejich směs, použita jako prostředí k přípravě prodlužovačů, aduktů alkanolaminu, směsí alkanolaminů s polyaminy; s kyslíčnickem uhlíčitým, s výhodou na bázi polyfunkčních alkanolaminů, převede v přítomnosti těchto aduktů přídavkem aromatických, alifatických, cykloalifatických polyizokyanátů nebo směsí polyizokyanátů při teplotě nižší než 100 °C, s výhodou nižší než 40 °C na předpolymer končený izokyanátovými skupinami.