

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

205 154 B

(21) A bejelentés száma: 5038/88
(22) A bejelentés napja: 1988. 09. 28.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 37 32 728 1987. 09. 29. DE

(51) Int. Cl.⁵

C 08 G 18/10

C 08 G 18/65

C 08 G 18/32

(40) A közzététel napja: 1989. 04. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 03. 30. SZKV 92/03

(72) Feltalálók:

dr. Grögler, Gerhard, Leverkusen (DE)
dr. Ruckes, Andreas, Leverkusen (DE)
dr. Hess, Heinrich, Leverkusen (DE)

(73) Szabadalmaz:

Bayer Ag., Leverkusen (DE)

(54) Poliuretán-karbamid-elasztomer előállítására alkalmas heterogén fázisú
reakcióelegy és eljárás előállítására

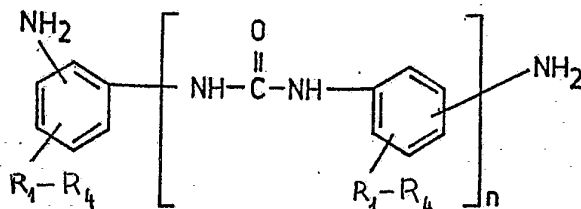
(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás 400–10 000 móltömegű
polihidroxivegyületet önmagában ismert módon fe-
leslegben alkalmazott poliizocianáttal reagáltatunk,
és az előadduktumhoz (II) általános képletű poralakú
diamino-difenil-karbamidot kevernek, amelyben az
NH₂ csoportok m és/vagy p helyzetben állnak a kar-

bamidcsoporthoz képest, a képletben

R₁, R₂, R₃ és R₄ jelentése egymástól függetlenül
hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport
n értéke 1–3.

A tárgyat képezi továbbá az így előállított reakció-
elegy.



(II)

A találmány tárgya eljárás poliuretán-karbamid-elasztomer előállítására alkalmas heterogén fázisú reakcióelegy előállítására, és az így előállított reakcióelegy.

A találmány tárgya közelebbről eljárás poliuretán-karbamid-elasztomer technikailag egyszerűsített előállítására alkalmas reakcióelegy előállítására, amelynek során szilárd fázisban előforduló aromás diaminokat keverünk polihidroxivegyületből és poliizocianátnál előállított előadduktumhoz keverünk heterogén reakcióban.

Poliuretán-karbamid-elasztomerek poliizocianátokból, nagy molekulájú polihidroxivegyületekből és aromás diaminokból történő előállítása ismert. Annak érdekében, hogy a felsorolt kiindulási anyagokból álló reaktív rendszer vonatkozásában elfogadható feldolgozási időt biztosítsanak, a technikai szempontból leggyakrabban alkalmazott reakcióképes aromás izocianátokat célszerűen nehezen reagáló diaminokkal reagáltatják. A gyakorlatban olyan aromás diaminok terjedtek el, amelyek izocianátokkal szembeni bázicitását és ezzel együtt reakcióképességét halogén vagy karboxil szubsztituensek segítségével lecsökkentették. Példaként említhető a leggyakrabban alkalmazott 3,3'-diklór-4,4'-diamino-difenil-metán (MOCA).

A 3 891 606. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban polihidroxivegyületekből és poliizocianát-feleslegből álló NCO-prepolimerek aromás diaminnal történő térhálósítását ismerteti, ahol a diaminok izocianát csoporttal szembeni reaktivitását bizonyos alkálifémsókkal történő komplex képzéssel csökkentik. Az eljárás hátránya, hogy két speciális aromás diaminra korlátozódik. További hátránya, hogy az aromás diamin és az alkálifémsó komplexét külön eljárási lépésben kell előállítani.

A poliizocianátok és az aromás diaminok közötti reakciósebesség szabályozásának egy másik lehetősége, hogy a reakciót szerves oldószerben valósítják meg. Ilyen eljárást ismertet például a 3 926 922. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, és a 9195/70. számú japán közrebocsátási irat. Szerves oldószerek alkalmazásának hátránya kézenfekvő. Egyrészt növeli a tűz- és robbanásveszélyt, másrészt ökonomiai és ökológiai szempontokból az oldószert technikailag nehézkes eljárással kell visszanyerni.

Poliuretán-karbamidok, poliizocianátok és aromás diaminok heterogén fázisú reakciójával történő előállításáról eddig csak kevés vált ismertté. A technikailag különösen érdekes nagy olvadáspontú aromás diaminokat a technika állása szerint vagy oldott formában alkalmazzák, amely az előbb ismertetett hátrányokkal jár, vagy olvadékból reagáltatják a poliizocianáttal. Aromás diaminok olvadékból történő feldolgozását ismerteti például a már idézett 3 926 922. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás és az 1 122 699. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi irat. Ez utóbbi poliuretán-elasztomer előállítását ismerteti, folyékony izocianát-prepolimer primer diamin és több hidroxilcsoportot tartalmazó

5 lósításával, amelynek során a poralakú kristályos diamin folyékony, több hidroxilcsoportot tartalmazó poliészterben, poliéterben vagy ricinusolajban felvett diszperzióját a diamin olvadáspontja alatti hőmérsékleten a prepolimerbe viszik be és a masszát a diamin olvadáspontja feletti hőmérsékleten önmagában ismert módon kikeményítik. A tulajdonképpen „amin térhálósítás” tehát az eljárás során folyékony, homogén fázisban játszódik le. Az eljárás hátránya, hogy 10 elsősorban magas olvadáspontú diaminok, így 1,5-naftilén-diamin (op.: 189 °C) vagy 4,4'-diamino-difenil-éter (op.: 186 °C) alkalmazása esetén magas hőmérsékletre van szükség, ami a tapasztalatok szerint jelentős bomlási reakciókat indít meg a poliuretánban és így a termék mechanikai tulajdonságait szabályozhatatlan módon megválasztja.

A 3 105 062. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan eljárást ismertetnek poliuretán-karbamidok előállítására, amelynél az izocianát-csoportokat tartalmazó, nagymolekulájú előadduktumot előnyösen aromás diaminnal reagáltatják heterogén fázisban. A reakcióelegy megszilárdulása olyan hőmérsékleten következik be, amelynél a „két-fázisú rendszer” „egyfázisú rendszerré” változik. Ez a 25 hőmérséklet általában 100–170 °C.

A 3 105 062. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban említett aromás diaminok azonban a reakcióközegben (NCO előadduktum) bizonyos – bár csekély – oldékonyságot mutatnak, amelynek 30 hatására a komponensek összekeverésekor már szobahőmérsékleten szabályozhatatlan előreakciók játszódhatnak le. Ennek következménye, hogy a reakcióelegy rövid időn belül besűrűsödik és részben pasztaszerű termék nyerhető. Ez a szokásos öntési eljárással nehezen dolgozható fel, ezért csak nyomás alkalmazásával lehet a kívánt formára alakítani, mielőtt a tulajdonképpen megszilárdulás hő hatására bekövetkezne. A besűrűsödött reakcióelegy tárolási stabilitása a 3 105 062. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint elegendő a további feldolgozáshoz (nyomás alatti formálás, rétegezés). Ennek értéke 40 több óra. A megadott példák közül arra lehet következtetni, hogy előnyösen olyan reakcióelegyet alkalmaznak, amely maximális tárolási stabilitása mintegy 1 óra. Ezt azonban nem lehet hosszú idejű tárolási stabilitásnak minősíteni.

A 3 105 062. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban hangsúlyozzák, hogy az említett, csak szilárd formában előforduló diaminok az egylépéses eljárásban csak nem kielégítő poliuretán formatestet eredményeznek, ez esetben fokozott mértékben 50 jelentkezik a diamin és a diizocianát közötti nemkívánatos előreakciók, amelynek során a nehezen oldódó polikarbamid kiválik a reakcióelegyből és tovább nem reagál.

A 26 35 400 számú német szövetségi köztársaság-beli közrebocsátási iratban olyan eljárást ismertetnek poliuretán-karbamid-elasztomer előállítására, amelynek során az aromás diaminokat az egy- vagy többlépéses eljárásban lánchosszabbító szerként reagáltat-

ják. Az eljárás jellemzője, hogy az aromás diamint szilárd formában viszik reakcióba, és az alkalmazott diaminok olvadáspontja 130°C felett van. A reakcióelegy megszilárdításához $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre van szükség, ami nem lépi túl az aromás diamin olvadáspontját. A lánchosszabbítóként alkalmazott diamin megfelelő kiválasztásával elérhető, hogy az NCO tartalmú előadduktummal (NCO prepolimer) előzetes reakciók nem játszódnak le, amelyek a reakcióelegy besűrűsödését eredményeznék. Az ilyen rendszerek tehát öntési eljárással is jól feldolgozhatók. Mivel a reaktív rendszer tárolási stabilitása jelentős mértékben megnőtt, az eljárás során sok olyan aromás diamin használható fel, amelyek a korábbi eljárásokkal csak nehezen dolgozhatók fel.

A 26 35 400. számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban megadott példákban arra lehet következtetni, hogy a folyékony reakcióelegy tárolási stabilitása az aromás diamin reaktivitásától, illetve oldékonyságától függően az adott hőmérséklet-tartományon belül néhány perctől több óráig terjedhet. A szokásos feldolgozási eljárásokkal, például a kézi öntéssel ezek a reakcióelegyek, elsősorban a hosszabb tárolási stabilitású reakcióelegyek gyakran minden nehézség nélkül feldolgozhatók. Problémát okoz azonban, ha gépkiesés vagy más kényszerszűnet következtében hosszabb idő telik el a reakcióelegy előállítására és a megszilárdítási fázis között. A gyakorlatban egyre inkább előtérbe kerülnek az alacsony hőmérsékleten mutatott hosszú feldolgozási időre és a magas hőmérsékleten mutatott rövid megszilárdulási időre vonatkozó igények.

A kész PUR-műanyaggal szemben általános követelmény a megfelelő mechanikai tulajdonság és gyakran a felhasználási célokhoz alkalmazkodó hőstabilitás. A technika állása szerint a PUR-elasztomerek hőstabilitása erősen függ az alkalmazott lánchosszabbító típusától. Ha az elasztomer előállításához például glikolos lánchosszabbítót alkalmaznak, úgy alacsonyabb hőstabilitású PUR-teksterek nyerhetők, mint aminocsoportot tartalmazó vegyületek felhasználása esetén. Emellett természetesen az alkalmazott lánchosszabbító (HO vagy NH_2 csoportokat tartalmazó vegyületek) adott típusán belül is jelentős eltérések vannak a hőstabilitás vonatkozásában.

A 26 35 400. számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban a poliuretán-karbamid-elasztomer előállításához lánchosszabbítóként számos, különböző szerkezetű diamint alkalmaznak. Diaminofenil-karbamidként egyedül a 2,2'-diamino-difenil-karbamidot említik. Kísérleti példát nem adnak meg.

A leírás áttanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy az NCO előadduktum és az említett diamino-difenil-karbamid reakciójával olyan elasztikus PUR formatest nyerhető, amely megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. Az elasztomer hőstabilitása azonban különlegesen rossz. Már a formatest $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végzett utókezelése során is rövid időn belül jelentős csökkenés észlelhető a mechanikai tulajdonságokban. $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$ hőmérsékle-

ten már csak sűrű olvadék fordul elő, függetlenül attól, hogy a mintadarab forró vagy hideg állapotban található-e (példa).

A találmány feladata, hogy poliuretán-karbamidok előállítására olyan eljárást dolgozzunk ki, amelynél a reakcióelegy feloldozási ideje az adott feldolgozási hőmérsékleten legalább több óra, előnyösen legalább 8 óra (hosszú idejű rendszer). Kíváncsú továbbá, hogy a folyékony reakcióelegy lehetőleg alacsony hőmérsékleten gazdaságos reakcióidőn belül megszilárduljon.

A találmány feladata továbbá, hogy olyan, aminocsoportot tartalmazó lánchosszabbítószert találjunk, amely a kiindulási vegyületben, például az NCO előadduktumban alacsony hőmérsékleten csak minimális, de magas hőmérsékleten nagyon jó oldékonyságát mutat, és így a megszilárdulási fázisban lehetőleg nagyobb molekulájú poliuretán-karbamid felépítését biztosítsa.

A találmány feladata végül, hogy poliuretán-karbamid elasztomerek előállítására olyan eljárást dolgozzunk ki, amely lehetővé teszi nagyértékű, lehetőleg legnagyobb hőstabilitást mutató elasztomerek előállítását.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a porított formában alkalmazott (I) általános képletű diamino-difenil-karbamid, amelyben az aminocsoportok a karbamid-csoportokhoz képest meta- és/vagy para-helyzetben találhatók, a képletben

R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport,

például poliizocianáttal vagy NCO előadduktummal kombinálva szobahőmérsékleten hosszú időn keresztül tárolható reakcióelegyet eredményez. A reaktív rendszer tárolási stabilitása szobahőmérsékleten vagy enyhén megemelt hőmérsékleten ($20\text{--}50^{\circ}\text{C}$) legalább több óra, előnyösen legalább 8 óra és több nap vagy hónap közötti ideig terjed.

A rendszer megszilárdítása tetszőleges időpontban hőkezeléssel ($120\text{--}180^{\circ}\text{C}$) valósítható meg. Az eljárás során nagyon jó mechanikai tulajdonságokkal és magas hőstabilitással rendelkező poliuretán-elasztomert kapunk.

Ha a találmány szerinti lánchosszabbítót oldott formában adagoljuk a poliizocianáthoz, illetve NCO előadduktumhoz, úgy a szokásos aromás diaminokhoz hasonló módon viselkedik. Néhány másodpercen belül bekövetkezik a reakcióelegy térhálósodása és a duzzasztott termék tovább nem dolgozható fel.

A találmány szerinti reakcióelegy hosszú tárolási ideje tehát a heterogén fázisban előforduló diamino-difenil-karbamidnak a poliizocianát NCO csoportjaival, illetve a nagymolekulájú előadduktum NCO csoportjaival szemben mutatott reaktivitásától csak csekély mértékben függ. A térhálósodás sebessége lényegében attól függ, hogy a diamin milyen mértékben oldódik a reakcióelegyben. A reakcióelegy tárolási stabilitását tehát erősen befolyásolja a kiindulási anyag, például az NCO előadduktumként alkalmazott poliol tulajdonságai. Megfelelő poliol alkalmazásával mind a térhálósodási idő, mind a térhálósodási hőmérséklet a kívánt mértékben befolyásolható.

Ha például az NCO előadduktum előállításához a kereskedelmi forgalomban levő polipropilén-glikolétert (propilénoxidból és vízből) alkalmazzuk, úgy a reakcióelegy a megfelelő diamino-difenil-karbamid szobahőmérsékleten jól tárolható egykomponensű rendszert képez. Az ilyen reakcióelegy megszilárdítását a fent megadott hőmérsékleten végezzük, de ehhez hosszú idejű hőkezelés szükséges. Ez idő alatt nem ellenőrizhető mellékreakciók játszódhatnak le az NCO előadduktum (például trimerizálódás, allifonatózás), ami rossz minőségű elasztomert eredményez.

A hosszú megszilárdulási idő azonban jelentős mértékben csökkenthető, ha kiindulási anyagként például polipropilén-glikolétert alkalmazunk, amely etilénoxid egységeket is tartalmaz. Ez nem változtatja az egykomponensű rendszer karakterét.

Másrészről azonban, tiszta polipropilén-glikoléter alkalmazása akkor előnyös, ha az NH_2 csoportot tartalmazó ellenkomponens kis mértékben jobb oldékonyságot mutat, mint a fent említett esetekben.

Ez igaz abban az esetben is, ha az NCO előadduktum előállításához poliésztert (például poliadipátot) alkalmazunk. Ily módon a kismolekulájú glikol (észterező komponens) kiválasztásával jelentős mértékben befolyásolhatjuk a reakcióelegy feldolgozási tulajdonságait.

El kell azonban kerülni, hogy a két reakciókomponens (NCO előadduktum és aromás diamin) összekeverésekor szobahőmérsékleten vagy enyhén megemelt hőmérsékleten az idő előtti poliaddíció következtében a reakcióelegy besűrűsödjön.

A találmány szerint alkalmazható diamino-difenil-karbamidok önmagában ismert módon előállíthatók. Így például nitroanilín foszfénnel vagy tifenil-karbonáttal a megfelelő dinitro-difenil-karbamiddá alakítható, amely a kívánt diamino-difenil-karbamiddá redukálható. Egy másik általánosan alkalmazható módszer szerint aminosavakat foszfénnel vagy difenil-karbonáttal reagáltatunk, majd az acetamid csoportot lúgosan elszappanosítjuk.

Különösen egyszerű és a találmány szerint karbamidok előállításához előnyös módszer, ha az aromás p-, illetve m-diamint karbamiddal reagáltatjuk a 16 17 847. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint (inert oldószerben vagy olvadáskor) vagy a 25 03 797. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint (kénsavas vagy semleges vizes oldatban).

Az előállítási módszertől függően azonban az (I) általános képlet monomer diamino-difenil-karbamid mellett általában nagymolekulájú, többmagvú (II) általános képletű termék is keletkezik (a képletben n értéke legalább 2), amely bizonyos határok között nem fejt ki negatív hatást az elasztomer tulajdonságaira. Az $n = 1-3$ értékű karbamidok mennyisége azonban legalább 60 tömeg% kell hogy legyen, ezen belül előnyös, ha a monomer karbamidok ($n = 1$) aránya a lehető legnagyobb.

A szilárd halmazállapotú diamino-difenil-karbamidot általában először 1-50 mikrométer, előnyösen

3-10 mikrométer átlagos szemcseméretig őröljük, ami például golyós malomban megvalósítható.

A találmány szerinti karbamidok előállítására diaminként előnyösen alkalmazható például p-fenilén-diamin, m-feilén-diamin, 2,5-diamino-toluol, 2,4-diamino-toluol, 2,6-diamino-toluol, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diamino-benzol, és 1,3,5-trietil-2,4-diamino-benzol. A kapott diamino-por közvetlenül keverhető az NCO előadduktummal vagy előnyösen alkalmazható az NCO előadduktum alapját képező nagymolekulájú polioldószer részletében felvett szuszpenzió formájában.

Természetesen alkalmazhatók az említett diamino-difenil-karbamidok és más, a PUR kémiában ismert és legalább két, izocianáttal szemben reakcióképes hidrogénatomot tartalmazó 60-400 közötti móltömegű lánchosszabbítók elegyei.

A hőstabil poliuretán-karbamidok előállítására szolgáló találmány szerinti eljárás során a fent felsorolt szilárd diamino-difenil-karbamidok a 3 429 149. számú német szövetségi köztársaság-beli közrebocsátási irat szerint retardált formában is alkalmazhatók. Ennek során a diamino-difenil-karbamidot lánchosszabbítóként történő alkalmazása előtt például inert oldószerben vagy előnyösen nagymolekulájú polioldószerben felvett szuszpenzióban kevés megfelelő poliizocianáttal kezeljük. Ennek során a diamin részecskéinek felületén vékony polikarbamid bevonat képződik, amely gátolja a diffúziót. Megfelelő hőmérsékleten ez a védőréteg roncsolódik és beindul a reakcióelegy megszilárdulása.

Az így módosított (retardált) diamino-difenil-karbamid (por vagy polioldószerben felvett szuszpenzió formájában) NCO előadduktummal kombinálva olyan reaktív rendszer állítható elő, amely lényegesen hosszabb tárolási stabilitást mutat, mint azok a rendszerek, amelyekben a lánchosszabbító nem rendelkezik diffúzió gátló védőréteggel (lásd a példákat).

A találmány szerinti eljárás során kiindulási komponensként egyrészt nagymolekulájú, illetve kismolekulájú NCO reaktív vegyületekből (OH, illetve NH_2 csoportot tartalmazó vegyületekből) előállított poliizocianátot és másrészt az ebből előállított előadduktumot (NCO előadduktum) használhatjuk.

Az NCO csoportot tartalmazó előadduktum előállítására szolgáló találmány szerinti eljárás során poli-hidroxivegyületként mintegy 400-10 000, előnyösen 500-6000 móltömegű vegyület alkalmazható. Ez a vegyület lehet legalább két, előnyösen 2-4 hidroxilcsoportot tartalmazó poliészter, poliéter, politioéter, poliacetát, polikarbonát és poliészteramid, amelyek a homogén és sejtformájú poliuretánok előállításánál ismertek.

Hidroxilcsoportot tartalmazó poliészterként alkalmazható például a többértékű, előnyösen kétértékű és adott esetben háromértékű alkoholok és többértékű, előnyösen kétértékű karbonsavak reakcióterméke. A szabad polikarbonsav helyett alkalmazható a megfelelő polikarbonsav-anhidrid vagy rövidszénláncú alkoholokkal képzett polikarbonsav-észter vagy ezek keve-

réke is. A polikarbonsav lehet alifás, cikloalifás, aromás és/vagy heterociklusos típusú, amely adott esetben, például halogénatommal szubsztituálva, és/vagy telítetlen lehet. Példaként említhető a borostyánkőssav, adipinsav, parafasav, azelainsav, szbacinsav, ftálsav, izoftálsav, trimellitsav, ftálsav-anhidrid, tetrahidroftálsav-anhidrid, hexahidroftálsav-anhidrid, tetraaklorftálsav-anhidrid, endometilén-tetrahidroftálsav-anhidrid, glutársav-anhidrid, maleinsav, maleinsav-anhidrid, fumársav, dimer és trimer zsírsavak, így olajsav, adott esetben monomer zsírsavakkal keverve, tereftálsav-dimetilészter és tereftálsav-bisz-glikolészter. Többértékű alkoholként alkalmazható például etilén-glikol, propilén-glikol-(1,2)- és -(1,3), butilén-glikol-(1,4)- és (2,3), hexadiol-(1,6), oktadiol-(1,8), neopen-tilglikol, ciklohexándimetanol (1,4-bisz-hidroxi-metil-ciklohexán), 2-metil-1,3-propándiol, glicerín, trimetilolpropán, hexántriol-(1,2,6), butántriol-(1,2,4), trimetilolefán, pentaeritrit, kinit, mannit és szorbit, metilglikozid, továbbá dietilén-glikol, trietilén-glikol, tetraetilén-glikol, polietilén-glikol, dipropilén-glikol, polipropilén-glikolok, dibutilén-glikol, és polibutilén-glikolok. Az alkalmazott poliészter végállású karboxilcsoportokat is tartalmazhat. Alkalmazhatók továbbá a laktonból, például ϵ -kaprolaktonból vagy hidroxi-karbonsavból, például ω -hidroxi-kaprónsavból előállított poliészterek is.

A találmány szerint alkalmazható és legalább két, általában 2-8, előnyösen 2-3 hidroxilcsoportot tartalmazó poliéterek önmagukban ismertek és előállíthatók például epoxidok, így etilén-oxid, propilén-oxid, butilén-oxid, tetrahidrofurán, sztirol-oxid vagy epiklorhidrin önmagában, például BF_3 jelenlétében történő polimerizálásával vagy az epoxidnak adott esetben keverékben vagy egymás után reakcióképes hidrogénatomot tartalmazó kiindulási anyagra, így vízre, alkoholra vagy aminra, például etilén-glikolra 1,3-propilén-glikolra, 1,2-propilén-glikolra, trimetilpropánra, 4,4'-dihidroxi-difenil-propánra, anilinre, ammóniára, etanolaminra vagy etilén-diaminra történő felvitelével. Alkalmazhatók továbbá a például 1 176 358. és 1 064 938. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi iratban ismertetett cukroz poliéterek is. Különösen előnyösek azok a poliéterek, amelyek túlnyomórészt (az összes hidroxilcsoportra vonatkoztatva 90 tömeg%-ban) primer hidroxilcsoportot tartalmaznak. Alkalmazhatók továbbá sztirol és akrilnitril poliéter jelenlétében történő polimerizálásával (3 383 351, 3 304 273, 3 523 093. és 3 110 695. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások és 1 153 536. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírások és 1 152 536. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás) állíthatók elő, valamint a hidroxilcsoportot tartalmazó polibutadiének.

Politioéterként előnyösen alkalmazhatók a tioldiglikoléter önmagával és/vagy más glikollal, dikarbonsavval, formaldehiddel, aminosavakkal vagy aminosavakkal képzett kondenzációs terméke. A második komponenstől függően a termék lehet vegyes politioé-

ter, politioéter-észter vagy politioéter-észter-amid.

Poliacetálként alkalmazhatók például glikolból, így dietilén-glikolból, trietilén-glikolból, 4,4'-dioxi-etoxidifenil-dimetil-metánból, hexán-diólból és formaldehiddből előállított vegyületek. A találmány szerint alkalmazható poliacetál állítható elő például ciklikus acetálok polimerizálásával is.

A találmány értelmében alkalmazható, hidroxilcsoportot tartalmazó polikarbonátok önmagukban ismertek és előállíthatók például diolok, így 1,3-propán-diól, 1,4-bután-diól és/vagy 1,6-hexán-diól, dietilén-glikol, trietilén-glikol, vagy tetraetilén-glikol és diaril-karbonátok, például difenil-karbonát vagy foszgén reakciójával.

Poliészteramidsként és poliamidsként alkalmazhatók például a többértékű telített vagy telítetlen karbonsavakból, illetve ezek anhidridjéből és többértékű telített vagy telítetlen aminoalkoholból, diaminból, poliaminból vagy ezek elegyéből nyert, túlnyomórészt lineáris kondenzátumok.

Alkalmazhatók továbbá az uretán- vagy karbamidcsoportot tartalmazó polihidroxi-vegyületek is, valamint az adott esetben módosított természetes poliolok, így ricinusolaj, szénhidrátok vagy keményítők. Végül alkalmazhatók az alkilén-oxidoknak fenol-formaldehid gyantára, illetve karbamid-formaldehid gyantára történő felvitelével előállítható termékek.

A találmány szerint alkalmazható vegyületeket ismertetik például a következő irodalmi források: High polymers, XVI. kötet „Polyurethanes, Chemistry and Technology”, Saunders-Frisch, Interscience Publishers New York/London, I. kötet, 1962, 32-42 és 44-54, II. kötet, 1964, 5-6. és 198-199, valamint Kunststoff-Handbuch, VII. kötet, Vieweg-Hochtlen, Carl Hanser-Verlag, München, 1966, 45-71.

A fenti vegyületek alkalmazhatók legalább két, izocianáttal szemben reakcióképes hidrogénatomot tartalmazó 400-10000 móltömegű vegyületekkel, például poliéterrel vagy poliészterrel képzett keverék formájában is.

A találmány értelmében kiindulási anyagként alkalmazhatók továbbá alifás, cikloalifás, aralifás, aromás és heterociklusos poliizocianátok (például W. Siefken: Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 75-136), például etilén-diizocianát, 1,4-tetrametilén-diizocianát, 1,6-hexametilén-diizocianát, 1,12-dodekán-diizocianát, ciklobután-1,3-diizocianát, ciklohexán-1,3- és -1,4-diizocianát, valamint a fenti izomerek tetszőleges elegyei, 1-izocianáto-3,3,5-trimetil-5-izocianáto-metil-ciklohexán (1 202 785. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi irat), 2,4- és 2,6-hexahidro-tioiolén-diizocianát, valamint a fenti izomerek tetszőleges elegyei, hexahidro-1,3- és/vagy -1,4-fenilén-diizocianát, perhidro-2,4'- és/vagy 4,4'-difenil-metán-diizocianát, 1,3- és 1,4-fenilén-diizocianát, 2,4- és 2,6-touloilén-diizocianát, valamint a fenti izomerek tetszőleges elegyei, difenil-metán-2,4'- és/vagy -4,4'-diizocianát, naftilén-1,5-diizocianát, trifenil-metán-4,4',4''-triizocianát, polifenil-polimetilén-poliizocianát (előállítható anilin-formaldehid

kondenzálással és ezt követő foszgénezással, például 874 430. és 848 671. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás), perklórozott aril-poliizocianát (például 1 157 601. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi irat), karbodiimid csoportokat tartalmazó poliizocianát (1 092 007. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás), diizocianátok (3 492 330. számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírás), allofanát csoportokat tartalmazó poliizocianát (például 994 890. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás, 761 626. számú belga szabadalmi leírás és 7 102 524. számú holland közrebocsátási irat), izocianát csoportokat tartalmazó poliizocianátok (például 1 022 789., 1 222 067. és 1 027 394. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás, valamint 1 929 034. és 2 004 048. számú német szövetségi köztársaság-beli közrebocsátási irat), uretáncsoportokat tartalmazó poliizocianát (például 752 261. számú belga szabadalmi leírás vagy 3 394 164. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), acilezett karbamidcsoportokat tartalmazó poliizocianát (1 230 778. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás), biuretáncsoportokat tartalmazó poliizocianát (például 1 101 394. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás, 889 050. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás és 7 017 514. számú francia szabadalmi leírás), telemerizációs reakcióval előállított poliizocianát (például 723 640. számú belga szabadalmi leírás), észtercsoportokat tartalmazó poliizocianát (965 474. és 1 072 956. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás, 3 567 763. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás és 1 231 688. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás), valamint a fenti izocianátok acetálokkal képzett reakciótermékei (1 072 385. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás).

Alkalmazhatók továbbá a technikai izocianát előállítás során keletkező izocianát csoportokat tartalmazó desztillációs maradékok, adott esetben egy vagy több fenti poliizocianátban oldva. Alkalmazhatók továbbá a fenti poliizocianátok tetszőleges elegyei is.

Különösen előnyösen alkalmazhatók a technikailag könnyen hozzáférhető poliizocianátok, például a 2,4- és 2,6-toluolén-diizocianát, valamint a fenti izomerek (TDI) tetszőleges elegyei, a polifenil-polimetilén-poliizocianátok, amelyek anilin-formaldehid kondenzációval és ezt követő foszgénezással állíthatók elő (nyers MDI) és karbodiimid csoportokat, uretáncsoportokat, allofanát csoportokat, izocianurátcsoportokat, karbamidcsoportokat vagy biuretcsoporthoz tartozó poliizocianátok (módosított poliizocianátok).

A poliizocianátokat, illetve a fenti poliizocianátokból és a korábban említett nyers és/vagy alacsony moláris tömegű polioloiból előállított izocianát prepolimereket a porított, illetve szuszpendált aromás diaminnal folyékony halmazállapotban reagáltatjuk.

Ha a találmány szerinti reakcióelegyből poliuretánhabot kívánunk előállítani, hajtóanyagként vizet és/vagy illékony szerves anyagot alkalmazunk. Szerves hajtóanyagként alkalmazható például aceton, etilace-

tát, metanol, etanol, halogénnel szubsztituált alkán, így metilén-klorid, kloroform, etilidén-klorid, vinilidén-klorid, monofluor-triklór-metán, klór-difluor-metán, diklór-difluor-metán, valamint bután, hexán, heptán, vagy dietiléter. Hajtóanyagként alkalmazhatók továbbá magas hőmérsékleten gáz leadásával, például nitrogén leadásával bomló vegyületek is, így azo-vegyületek, például azoizovaajsav-nitril. Az alkalmazható hajtóanyagokat, valamint ezek tulajdonságait a Konststoff-Handbuch, VII. kötet, Viewag-Höchtlen, Karl Hansr Verlag, München 1966, 108-109, 453-455 és 507-510 ismerteti.

Ennek során kívánt esetben katalizátor jelenlétében dolgozunk. Katalizátorként alkalmazható vegyületek önmagukban ismertek. Példaként említhetők a tercier-aminok, így trietilamin, tributilamin, N-metil-morfolin, N-etil-morfolin, N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin, 1,4-diaza-biciklo[2,2,2]oktán, N-metil-n'-dimetil-amino-etil-piperazin, N,N-dimetil-benzilamin, bisz-N,N'-diethyl-amino-etil-adipát, N,N'-diethyl-benzil-amin, pentametilén-dietilén-triamin, N,N'-dimetil-ciklohexil-amin, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-bután-diamin, N,N'-dimetil-β-fenil-amin, 1,2-dimetil-imidazol és 2-metil-imidazol.

Izocianáttal szemben aktív hidrogénatomot tartalmazó tercieraminként példaként említhető a trietanol-amin, triizopropanol-amin, N-metil-dietanol-amin, N-etil-dietanol-amin, N,N'-dimetil-etanol-amin, valamint ezek alkilénoxidokkal, így propilénoxid és/vagy etilénoxidokkal képzett reakciótermékei.

Katalizátorként alkalmazhatók továbbá szén-szilícium-kötést tartalmazó szillaamin (1 229 290. számú német szövetségi köztársaság-beli szabadalmi leírás), például 2,2,4-trimetil-2-szillamorfolin és 1,3-dietil-amino-metil-tetrametil-disziloxán.

Katalizátorként alkalmazhatók továbbá nitrogéntartalmú bázisok, így tetraalkil-ammónium-hidroxid, valamint alkálifém-hidroxidok, így nátrium-hidroxid, alkálifém-fenolátok, így nátrium-fenolát, vagy alkálifém-alkoholátok, így nátriummetilát.

Katalizátorként alkalmazható továbbá a hexahid-ro-triazin.

Katalizátorként a találmány értelmében alkalmazhatók továbbá szerves fémvegyületek, elsősorban szerves ónvegyületek.

Szerves ónvegyületekre példaként említhető a karbonsavak ón(II)-sói, így ón(II)-acetát, ón(II)-oktoát, ón(II)-etil-hexoát és ón(II)-laurát, valamint karbonsavak dialkil-ón-sói, például dibutil-ón-diacetát, dibutil-ón-dilaurát, dibutil-ón-maleát, vagy dioktil-ón-diacetát.

Katalizátorként alkalmazható anyagokat és ezek tulajdonságait ismerteti például a Kunststoff-Handbuch, VII. kötet, Vieweg-Höchtlen, Car-Hanser-Verlag, München, 1966, 96-102.

A katalizátorokat általában mintegy 0,001-10 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk a 400-10000 moláris tömegű polihidroxivegyületre vonatkoztatva.

A találmány szerinti reakcióelegy alkalmazása során további adalékanyagként alkalmazhatunk felület-

aktív anyagokat (emulgeátorokat és habstabilizátorokat) is. Emulgeátoroként alkalmazható ricinusolaj-szulfonát nátriumsó vagy zsírsav nátriumsó vagy zsírsav aminosókkal képzett sói, így olajsavas dietilamin vagy sztearinsavas dietanolamin. Felületaktív adalékanyagként alkalmazhatók továbbá szulfonsavak, így dodecil-benzol-szulfonsav vagy difenil-metán-diszulfonsav, valamint zsírsavak, így ricinolsav vagy polimer zsírsavak alkálifém- vagy ammóniumsói is.

Habstabilizátorként alkalmazhatók vízben oldódó poliétersziloxánok. Ezek a vegyületek úgy vannak felépítve, hogy etilén-oxidból és propilén-oxidból álló kopolimerizátumhoz polidimetil-sziloxán csoport kapcsolódik. Ilyen típusú habstabilizátorokat ismertet például a 2 764 565. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás.

További adalékanyagként alkalmazhatók reakciólassítók, például savas kémhatású anyagok, így sósav, vagy szerves savhalogenidek, valamint sejtstabilizátorok, így paraffin vagy zsíralkohol vagy dimetil-polisziloxán, valamint pigmentek vagy színezőanyagok, lángvédezőszerek, például trisz-klór-etil-foszfát vagy ammónium-foszfát és -polifoszfát, továbbá stabilizátorok, öregedés ellen és időjárásállóságot biztosító anyagok, lágyítók és fungisztikus és bakteriosztatikus anyagok, töltőanyagok, így bárium-szulfát, kovaföld, korom vagy iszapolt kréta.

A további segédanyagként alkalmazható felületaktív adalékanyagokra, habstabilizátorokra, sejtstabilizátorokra, reakciólassítókra, stabilizátorokra, lángvédező anyagokra, lágyítókra, színezékekre, töltőanyagokra, valamint ezek felhasználására és hatására további példák találhatók a Kunststoff-Handbuch, VI. kötet, Vieweg-Höchtlen, Car-Hanser-Verlag, München, 1966, 103-113. helyen.

A reakciókomponenseket a találmány értelmében önmagában ismert egy lépésű eljárással, a prepolimer eljárással vagy a szemiprepolimer eljárással reagáltatjuk, amelynek során gépi berendezésként alkalmazhatók például a 2 764 565. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban leírt berendezések. A feldolgozáshoz alkalmazható berendezéseket a Kunststoff-Handbuch, VI. kötet, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, 121-205. ismerteti.

A reakciókomponensek mennyiségét az eljárás során általában úgy választjuk meg, hogy a poliizocianátok molaránya a lánchosszabbító + a reakcióképes hidroxilcsoportokat tartalmazó vegyületek – az alkalmazott feldolgozási eljárástól függően – együttes mennyiségéhez képest 0,7–1,5 között, előnyösen 0,90–1,15 között legyen. Az NCO százalékos aránya az előpolimerben, ha a prepolimer eljárással dolgozunk, 1,8–6,0 tömeg%. A lánchosszabbító reakcióképes hidrogénatomjainak molaránya a reakcióképes hidroxilcsoportokhoz viszonyítva széles határok között változtatható, ennek értéke előnyösen 0,4–1,5, amelynek alapján lágy-kemény poliuretán-típusok nyerhetők. A találmány értelmében alkalmazott diaminok mellett lánchosszabbítóként részben további diaminok vagy

diolok is alkalmazhatók, például olyanok, amelyeket a poli-hidroxivegyületek előállításával kapcsolatban ismertettünk. A találmány szerinti aminok móltörtje a lánchosszabbítóban 1–0,5 között, előnyösen 1–0,8 között kell hogy legyen.

A találmány szerinti eljárás megvalósítható kétlépéses eljárás keretén belül is.

A legalább két hidroxilcsoportot tartalmazó és 400–10000 móltömegű poli-ol-komponenst önmagában ismert módon diizocianát felesleggel NCO csoportokat tartalmazó előadduktummá alakítjuk. A reakció lefutását NCO titrálással ellenőrizhetjük. A poliaddíció befejeződése után a diamino-difenil-karbamidot szilárd por (részecskenyagyság 5–50 mikrométer) formájában megfelelő keverőberendezéssel adagoljuk és a keletkező szuszpenziót alaposan elkeverjük.

Eljárhatunk azonban úgy is, hogy a szilárd diamin port először az NCO előadduktum alapját képező nagymolekulájú folyékony poli-ol kis részletével elkeverjük. Az így kapott pasztát vagy még önthető szuszpenziót az NCO előadduktumhoz adagoljuk. Az eljárás előnye, hogy egyszerűbben megvalósítható.

A lánchosszabbító adagolásának hőmérséklete az NCO előadduktum tulajdonságaitól függ.

Folyékony NCO előadduktum esetén a lánchosszabbítót (por alakban vagy poli-ol szuszpenzió formájában) szobahőmérsékleten adagoljuk. Hatékony vagy szilárd NCO prepolimer esetén az akadálytalanul folyékony állapothoz szükséges hőmérsékleten dolgozunk. Ez a hőmérséklet általában 60–80 °C. Nem szabad azonban, hogy az NCO prepolimer és az aromás diamin között előreakció játszódjon le, mivel a reakcióelegy szabályozatlan viszkozitásnövekedése megnehezíti a normális öntési eljárásban végzett további feldolgozást.

A diamin hozzáadása után a reaktív reakcióelegyet rövid időn keresztül vákuumban gázmentesítjük.

A rendszer feldolgozási ideje a diamino-difenil-karbamid és az NCO előadduktum típusától függ. Természetesen a feldolgozási hőmérséklet nem lehet túlságosan magas, mivel esetben nem lehetne kiküszöbölni az előreakciókat.

A találmány szerinti reaktív rendszer feldolgozását annak tulajdonságaitól függően végezzük. Folyékony, szobahőmérsékleten önthető rendszer esetén öntési eljárást alkalmazunk, amely előtt kívánt esetben rövid idejű, például 50–70 °C hőmérsékletű előkezelést végzünk.

Már nem önthető, de még mozgékony rendszer a kívánt hordozóra felvihető és hő hatására megszilárdítható.

A plasztikus rendszert (paszta) nyomás és formálás alatt hő hatására présejük, amelynek során 120 °C hőmérsékleten már 5–15 percen belül kielégítő keménységet érünk el.

A szilárd rendszereket, elsősorban a magas olvadáspontú kiindulási poli-olokat (45–65 °C) tartalmazó rendszereket vagy nyomás alatt formázzuk, vagy a poli-ol olvadáspontja feletti hőmérsékleten dolgozzuk fel.

Ennek során eljárhatunk úgy, hogy az előzetesen előállított hosszú ideig tárolható rendszert szilárd granulátum formájában a poliol olvadáspontja feletti hőmérsékletre melegített (de általában 70 °C alatti) formába visszük be. A granulátum megolvadása és a forma teljes kitöltése után az anyagot 100–120 °C hőmérsékleten szilárdítjuk.

A találmány szerinti reaktív rendszer kikeményedési hőmérséklete 100–180 °C. A kikeményítési hőmérséklet növelésével csökkenthető a kikeményedés időigénye. A felfűtési idő a hőmérséklettől függően 1 perc és több óra között változhat. Bizonyos esetekben előnyös lehet, ha a műanyagot a formálás után bizonyos ideig 100 °C hőmérsékleten temperáljuk és így elősegítjük a teljes átkeményedést.

A találmány szerinti reakcióelegyből előállított elasztomerek sokoldalúan felhasználhatók. Így alkalmazhatók például mechanikusan erősen igénybevett formatestek, így gumik, hengerek, ékszíjak vagy tömítések előállításához, amelyek termikusan vagy kémikusan erősen igénybe vannak véve, továbbá forróvízvezetékek vagy motorok, valamint fóliák, textilbevonatok és poliuretánporok előállításához.

A lánchosszabbítást az említett hajtóanyagok és adalékanyagok jelenlétében előnyösen zárt formatestben végezzük, amelynek során sejtes felépítésű és kompakt felületű hab képződik.

A találmány szerinti reakcióelegyből előállítható elasztikus és félig elasztikus műanyaghabok felhasználhatók például párnák, matracok, csomagolóanyagok előállítására, valamint lángállóságuknak köszönhetően minden olyan területen, ahol ez a tulajdonság különösen fontos, így az autópárházban és a repülőgépiparban, valamint egyéb közlekedési eszközökön. A műanyagot a kívánt formában vagy blokkokban habosítjuk.

A találmány szerinti eljárást közelebbről az alábbi példákkal világítjuk meg.

1. példa

Adipinsavból és etilenglikolból előállított lineáris poliésztert (OH szám 56, móltömeg 2000) 2,4-diizocianát-toluollal reagáltatva (mólarány 1:2) 60–80 °C hőmérsékleten a szokásos módon NCO csoportokat tartalmazó előadduktumot kapunk, amelynek NCO tartalma 3,6–3,8 tömeg%.

200 g NCO előadduktumot 40–50 °C hőmérsékleten 23,2 g 4,4'-diamino-difenil-karbamid (előállítás 2 503 797. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint p-fenilén-diaminból és karbamidból víz jelenlétében) alaposan elkeverünk. A szilárd 4,4'-diamino-difenil-karbamid szemcsemérete 10–40 mikrométer. A szuszpenziót vízsugárvákuumban alaposan gázmentesítjük.

Az így kapott reaktív rendszer 40–50 °C hőmérsékleten is legalább egy héten keresztül tárolható. Előreakció, amely a reakcióelegy viszkozitását jelentős mértékben növelné, nem játszódik le.

A folyékony reaktív rendszert egy előmelegített és elválasztószerral ellátott formába öntjük, amelyet

140–150 °C hőmérsékletre melegítünk.

A reakcióelegy 1–2 órán belül teljes mértékben megkeményedik és a formából kivehető. Ezután további 4 órán keresztül a fenti hőmérsékleten temperáljuk.

Így igen elasztikus PUR elasztomert kapunk, amelynek mechanikai tulajdonságai a következők:

Modul (100%)	(MPa)	12,5
Húzószilárdság	(MPa)	31
Hajlítási szilárdság	(%)	600
Szakítószilárdság	(KN/m)	105
Rugalmasság	(%)	38
Keményesség	Shore A	95

A fenti elasztomer kitűnik hőállóságával.

2. példa

Lineáris polipropilén-glikoléterből (OH szám 56, móltömeg 2000) és 2,4-diizocianát-toluolból (mólarány 1:2) 70–80 °C hőmérsékleten NCO végcsoportokat tartalmazó előadduktumot állítunk elő, amelynek NCO tartalma 3,5 tömeg%. 200 g folyékony előterméket szobahőmérsékleten vagy enyhén megemelt hőmérsékleten (40–50 °C) 21,4 g 4,4'-diamino-difenil-karbamid (előállítás 2 503 797. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint p-fenilén-diaminból és karbamidból víz jelenlétében) alaposan elkeverünk. A szuszpenziót vízsugárvákuumban gázmentesítjük. Szobahőmérsékleten vagy enyhén magas hőmérsékleten jól tárolható egykomponensű rendszert kapunk. Lassú viszkozitásnövekedés csak 2–3 hónap elteltével figyelhető meg.

A reakcióelegy kikeményedési ideje 140–150 °C hőmérsékleten mintegy 5–6 óra. A keletkező PUR elasztomer a következő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik:

Modul (100%)	(MPa)	10
Húzószilárdság	(MPa)	15
Hajlítási szilárdság	(%)	550
Szakítószilárdság	(KN/m)	35
Rugalmasság	(%)	40
Keményesség	Shore A	90

Az elasztomer kitűnik hőállóságával és 170 °C hőmérsékleten több órán keresztül látható károsodás nélkül kezelhető.

2a. példa (összehasonlító)

200 g 2. példa szerinti és polipropilén-glikoléterből és TDI-ből előállított NCO előadduktumot (NCO tartalom 3,5 tömeg%) kevertetés közben 20,84 f finoman porított 2,2'-diamino-difenil-karbamid (előállítás 2 503 797. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint p-fenilén-diaminból és karbamidból víz jelenlétében) alaposan elkeverünk. A szuszpenziót vízsugárvákuumban gázmentesítjük. Szobahőmérsékleten több órán keresztül tárolható.

A szokásos eljárással előállított poliuretán-karbamid-elasztomer a következő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik:

Modul (100%)	(MPa)	6,5
Húzószilárdság	(MPa)	10,3
Hajlítási szilárdság	(%)	400
Szakítószilárdság	(KN/m)	25
Rugalmasság	(%)	40
Keményesség	Shore A	85

A kikeményedési idő 120 °C hőmérsékleten 1,5 óra. Ez az elasztomer nagyon kedvező tulajdonságokkal rendelkezik, de a hőkezelés során váratlanul rosszul viselkedik.

A mintatesteket szobahőmérsékleten

1. 2 órán keresztül

2. 1 napon keresztül

3. 3 napon keresztül

tároljuk (érleljük), majd kemencében 140–150 °C hőmérsékletre melegítjük. A találmány szerinti eljárással (bázis: m,m'- és p,p'-diamino-difenil-karbamid) előállított mintatest nem szenved látható károsodást, ezzel szemben az o,o'-diamino-difenil-karbammiddal előállított poliuretán-karbamid-elasztomer teljesen váratlan eredményt ad.

Már rövid hőkezelés után a minta elveszti formastabilitását, végül folyékony olvadékká alakul. A megolvadt anyag hideg állapotban sem mutat rugalmas tulajdonságokat. Az eredetileg erősen rugalmas formatest elroncsolódott.

3. példa

Ha a 2. példában említett lineáris polipropilén-glikoléter (propilén-oxid polimerizálása, 100% PO-egység) helyett 75 t% propilén-oxid és 25 t% etilén-oxid egységet tartalmazó lineáris polipropilén-glikolétert alkalmazunk, úgy az adott diizocianáttal (TDI) olyan NCO előadduktumot kapunk, amelynek NCO tartalma 3,5 tömeg%.

200 g fenti NCO előpolimerhez kevertetés közben 21,4 g 4,4'-diamino-difenil-karbamidot adagolunk. Az elegyet 0,25–0,5 órán keresztül gázmentesítjük. A szobahőmérsékleten folyékony szuszpenzió hosszú időn keresztül tárolható. A rendszer kikeményedési ideje a 2. példában ismertetett rendszerhez képest lényegesen rövidebb. 140–150 °C hőmérsékleten már mintegy 0,5 óra után nagyértékű poliuretán-karbamid-elasztomert kapunk, amelynek tulajdonságai a következők:

Modul (100%)	(MPa)	10,2
Húzószilárdság	(MPa)	14,5
Hajlítási szilárdság	(%)	550
Szakítószilárdság	(KN/m)	34
Rugalmasság	(%)	38
Keményység	Shore A	91.

4. példa

200 g 2. példa szerinti és lineáris polipropilén-glikoléterből és TDI-ből előállított NCO előadduktumot, amelynek NCO tartalma 3,5 tömeg%, 30 g 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbammiddal (36 13 249. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi irat, 3,3'-diizocianato-N,N'-dimetil-karbamid lúgos hidrolízise) elegyítünk.

A szobahőmérsékleten mérhető tárolási stabilitás meghatározására a folyékony reakcióelegy viszkozitását néhány napon keresztül mérjük. A következő viszkozitási adatokat kapjuk:

Tárolási idő (nap)

Viszkozitás Pa.s szobahőmérsékleten

1. (előállítás)	25,500
2.	28,000
3.	28,500
4.	29,300
6.	32,800
8.	58,000

10 Az adatok szerint a reakcióelegyet 4 napon keresztül jól tárolhatjuk.

A fenti NCO előadduktum/diamino-difenil-karbamid szuszpenzió kikeményedését 120 °C hőmérsékleten 1–2 órán keresztül végzett hőkezeléssel végezzük, majd a formált PUR testeket temperáljuk (120 °C/3–4 óra), amelynek során az alábbi mechanikai tulajdonságokkal jellemezhető végterméket kapjuk:

Modul (100%)	(MPa)	12,5
Húzószilárdság	(MPa)	14,5
Hajlítási szilárdság	(%)	400
Szakítószilárdság	(KN/m)	30,5
Rugalmasság	(%)	40
Keményység	Shore A	91.

5. példa

A szilárd diamint a 3 429 149. számú német szövetségi köztársaság-beli közzétételi iratban leírt módon alifás poliizocianáttal retardáljuk (dezaktiváljuk). Ehhez 100 g 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbamidot porított alakban 500 ml ligroinban szuszpendálunk. Ezután intenzív kevertetés közben 7,5 g trimer 1,6-diizocianato-hexán (izocianurát, NCO = 24,5 tömeg%) 7,5 g toluolban felvett oldatával elegyítjük. Az elegyet szobahőmérsékleten 3–4 órán keresztül kevertetjük, majd 60–70 °C hőmérsékleten 2 órán keresztül hőkezeljük. Az így módosított diamino-difenil-karbamidot leszűrjük és szárítással megszabadítjuk a ligroin maradékoktól.

40 A 4. példában leírt módon 30 g retardált diamint 200 g NCO előadduktummal (NCO = 3,5 tömeg%) elegyítünk. A kapott szuszpenzió szobahőmérsékleten tárolva (2 hét) jelentős viszkozitásnövekedést nem mutat. A rendszerből 120 °C hőmérsékleten rövid időn belül (1–2 óra) kikeményített termék nyerhető. A kapott elasztomer mechanikai tulajdonságai összehasonlíthatók a 4. példában megadott adatokkal.

6. példa

1. 60 g 2000 móltömegű lineáris polipropilén-glikolétert (OH szám 56) 30 g finoman porított 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbammiddal (NH szám 290) alaposan elkeverjük. A lánchosszabbító előállítási eljárása következtében (3,3'-diizocianato-4,4'-dimetil-difenil-karbamid lúgos hidrolízise) nagymolekulájú anyagokat (oligomereket) tartalmaz. A kevertetéssel szobahőmérsékleten még öntethető A szuszpenziót kapunk.

50 Az A szuszpenziót szobahőmérsékleten 163 g, 1000 móltömegű lineáris polipropilén-glikoléterből és TDI-ből előállított NCO előadduktummal (NCO tartalom

5,7 tömeg%) elegyítjük. A kapott reaktív rendszer hosszú időn keresztül feldolgozható, mivel a rendszer viszkozitása csak nagyon lassan növekszik. Mintegy 15 óra elteltével a viszkozitás olyan szintet ér el, hogy a rendszer öntési eljárással már nem dolgozható fel.

2. Az A szuszpenzióhoz 1,56 g trimer 1,6-diizocianáto-hexánt (NCO = 23 tömeg%) adagolunk. Ezután az elegyet 80 °C hőmérsékleten 3–4 órán keresztül melegítjük. IR spektrum szerint NCO sáv már nem mutatható ki. Ezt a módosított szuszpenziót 163 g fenti előadduktummal (NCO = 5,7 tömeg%) elegyítjük. A polipropilén-glikoléter OH csoportjai (a szilárd diamín szuszpendáló komponense) lassan reagálnak az NCO előadduktummal. Ez nem befolyásolja a feldolgozhatóságot. Mintegy 24 óra elteltével az NCO/OH reakció befejeződik és 10,000–12,000 Pa.s viszkozitású (szobahőmérséklet) reaktív rendszert kapunk.

Ez a rendszer több héten keresztül tárolható.

A kapott rendszert 120–130 °C hőmérsékleten hőkezelve poliuretán-karbamid-elasztomerré alakítjuk, amelynek tulajdonságai az alábbiak:

Modul (100%)	(MPa)	7,5
Húzószilárdság	(MPa)	12,6
Hajlítási szilárdság	(%)	550
Szakítószilárdság	(KN/m)	35
Rugalmasság	(%)	45
Keményység	Shore A	86.

7. példa

200 g 1. példa szerinti, poliészter és TDI alapú NCO előadduktumot (NCO = 3,6–3,8 tömeg%) 40–50 °C hőmérsékleten (olvadé) 32,6 g 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbamidral elegyítünk. A képződött szuszpenzió ezen a hőmérsékleten mintegy 1–2 órán keresztül tárolható. A reakcióelegy 120 °C hőmérsékleten 2–5 percen belül kikeményedik. A szokásos öntési technikával nagy értékű PUR formatesteket kapunk, amelynek mechanikai tulajdonságai a következők:

Modul (100%)	(MPa)	10,0
Húzószilárdság	(MPa)	25
Hajlítási szilárdság	(%)	500
Szakítószilárdság	(KN/m)	72
Rugalmasság	(%)	38
Keményység	Shore A	93.

8. példa

1000 g (1,0 mól) lineáris polipropilén-glikolétert (móltömeg 1000, OH szám 112) 672 g (4,0 mól) 1,6-diizocianáto-hexánnal elegyítünk. Az elegyet 80 °C hőmérsékleten 6–8 órán keresztül melegítjük, majd a felesleges diizocianátot filmbepárlóval eltávolítjuk. Az így kapott monomermentes NCO előadduktum NCO tartalma 5,9 tömeg%.

200 g fenti NCO előadduktumhoz 50,4 g 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbamidot adunk és a szuszpenziót megfelelő keverőberendezésben szobahőmérsékleten homogenizáljuk. Ezután vízsugárvákuumban gázmentesítjük. Az így kapott reakcióelegy

legalább 2 napon keresztül jól önthető marad. Erős viszkozitásnövekedés nem figyelhető meg.

A fenti eljárással kapott PUR elasztomert (kikeményedés 150 °C/2 óra) az alábbi mechanikai tulajdonságokat mutatja:

5	Modul (100%)	(MPa)	11,1
	Húzószilárdság	(MPa)	18,5
	Hajlítási szilárdság	(%)	350
	Szakítószilárdság	(KN/m)	45
10	Rugalmasság	(%)	48
	Keményység	Shore A	95/50

9. példa

200 g 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbamid 400 g lineáris polipropilén-glikoléterben (móltömeg 2000, OH szám 56) felvett szuszpenziójához 10 g trimer 1,6 diizocianáto-hexán (izocianurát, NCO = 24,5 tömeg%) 10 g toluolban felvett oldatát adagoljuk. A reakcióelegyet 80–100 °C hőmérsékleten 4–5 órán keresztül kevertetjük. Ezután a toluolt (10 g) vákuumban eltávolítjuk. Így polipropilén-glikoléterben szuszpendált dezaktivált diamino-difenil-karbamidot kapunk (3 429 149. számú német szövetségi köztársaság-beli közétételi irat).

25 160 g fenti szuszpenziót 200 g lineáris polipropilén-glikoléterrel (móltömege 1000, OH szám 112) elegyítünk. Ezután 111 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metánt (NCO = 33,5 tömeg%) adunk hozzá olvadási formájában (40–50 °C). A reakcióelegyet vízsugárvákuumban gázmentesítjük, majd elválasztószerral ellátott formába öntjük. A reakcióelegy feldolgozási ideje 3–4 óra. A kikeményítést hőkezeléssel végezzük. 130–150 °C hőmérsékleten mintegy 3 óra után kellően rugalmas, sűrű poliuretán-karbamid formatestet kapunk, amelynek keménysége 85 Shore A.

Összehasonlító példa

Ha a fenti eljárást nem dezaktivált 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenil-karbamidral végezzük, úgy egészen eltérő eredményeket kapunk. A diamino-difenil-karbamid és a 4,4'-diizocianáto-difenil-metán között lejátszódó igen gyors előreakció következtében néhány percen belül polikarbamid keletkezik, amely inert töltőanyagként viselkedik és nem épül be a PUR rendszerbe. Ennek az a következménye, hogy a reakcióelegy feldolgozási ideje nem kielégítő (gyors viszkozitásnövekedés). A hőkezelés hatására kapott szilárd termék szilárdsága nem kielégítő és húzás és nyomás hatására könnyen törik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poliuretán-karbamid-elasztomerek előállítására alkalmas heterogén fázisú reakcióelegy előállítására, *azzal jellemezve*, hogy 400–10 000 móltömegű polihidroxivegyületet önmagában ismert módon feleslegben alkalmazott poliizocianáttal reagáltatunk, és az előadduktumhoz (II) általános képletű poralakú diamino-difenil-karbamidot kevelünk, amelyben az NH₂ csoportok m és/vagy p helyzetben állnak a karbamid-csoporthoz képest, a képletben

R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, n értéke 1–3.

2. Az 1. igénypontok szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a diamino-difenil-karbamidot poliolban felvett szuszpenzió formájában alkalmazzuk, ahol a diamino-difenil-karbamid és a poliol tömegaránya 1,0:0,5–5,0, előnyösen 1,0:1,0–2,0.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan diamino-difenil-karbamid/poliol szuszpenziót alkalmazzunk, amelyben a láncosszabító 0,05–20 mól ekvivalens NH_2 csoportját előzetesen poliizocianáttal reagáltatjuk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,

azzal jellemezve, hogy szilárd láncosszabítóként 3,3'-diamino-4,4'-difenil-karbamidot és/vagy 4,4'-diamino-difenil-karbamidot alkalmazunk.

5. Heterogén fázisú reakcióelegy poliuretán-karbamid-elasztomerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy 400–10 000 móltömegű polihidroxivegyületből és feleslegben alkalmazott poliizocianátból előállított előadduktumból és (II) általános képletű poralakú diamino-difenil-karbamidból áll, ahol az NH_2 csoportok m és/vagy p helyzetben állnak a karbamidcsoporthoz képest, a képletben

R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport n értéke 1–3.

