



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203381

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 17 05 79
/21/ /PV 3403-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby reaktivní směsi se zvýšenou stabilitou a homogenitou

Vynález se týká způsobu výroby reaktivní směsi se zvýšenou stabilitou a homogenitou, vhodné zejména pro odlévání a nánosování. Následným tepelným účinkem je možno tyto směsi převést do konečné polymerní formy.

Vynikající vlastnosti polyuretanů dávají předpoklady pro jejich rozsáhlé aplikace jak v oblasti pěnových materiálů s širokou paletou vlastností při přípravě homogenních nánosů, výlisků, tak při přípravě speciálních mikroporéznych útvarů, jejichž aplikace dává možnost náhrady plastických kůží, zejména obuvnického a galanterního typu. Vynikající vlastností fyzikálně-chemických je u těchto útvarů dosahováno samozřejmě především pečlivou volbou aplikovaného polymerního systému, dále pak zařazením speciálního postupu, který spočívá v koagulaci systému polymer - rozpouštědlo.

Použití rozpouštědla jako nosného média polymerního systému je však spojeno s nebezpečím ohrožení zdraví pracovníků, s nebezpečím požáru, dále pak s nutností zpracování vratného podílu rozpouštědla v regenerační stanici, zachycováním exhalací a jejich rektifikací.

Z těchto důvodů je snaha připravit bezrozpouštědlové systémy, které by se nejen přiblížily vlastnostem koagulovaných útvarů, ale i přírodním usním.

To však vyžaduje v širokém rozmezí měnit základní charakteristické vlastnosti polymerních systémů podle účelu použití finálních plošných útvarů. Významných změn pevnostních charakteristik lze dosáhnout jen zásadním zásahem do skladby polyuretanových směsí. Je to spojeno především se změnou druhu, molekulové hmotnosti a funkcionality polyolů i polyisokyanátů, změnou druhu prodlužovadla, v procesu zpracování polymerní složky pak především změnami technologických podmínek.

Vyvinuté a používané bezrozpouštědlové reaktivní systémy však zatím tuto širokou možnost volby neumožňují. Jedním z těchto vyvinutých typů je systém, obsahující předpolymer, v němž je základní řetězec ukončen reaktivní isokyanátovou skupinou. K zesíťování dochází účinkem vzdušné vlhkosti, za případného spolupůsobení tepla. Tyto polymerní směsi je však

možno aplikovat, právě vzhledem k procesu síťování, jen v tenkých nánosech.

Dvousložkové systémy založené na prodlužovací, případně síťovací reakci volných isokyanátových skupin s hydroxylovými skupinami polyolů - polyesterů nebo polyéterů se vyznačují nízkou reakční rychlostí, která může být ovlivňována paralelně probíhající rušivou reakcí s nečistotami obsaženými ve vstupních surovinách i se vzdušnou vlhkostí. Systém má omezenou skladovatelnost směsi, a výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti produktu mohou být proti původnímu záměru pozmeněny nežádoucími vedlejšími reakcemi. V technologickém procesu zpracování se projevuje také poměrně velká prodleva zpracovávaného systému, poněvadž k ukončení hlavní reakce dochází i při spolupůsobení tepla za poměrně dlouhou dobu.

Dvousložkové soustavy, jejichž podstatou je reakce isokyanátových skupin se sloučeninami ukončenými aminovými skupinami, je možno použít tam, kde je k dispozici zařízení se speciální směšovací hlavou a dávkováním připravené směsi. Reakční rychlost je naopak v tomto případě tak vysoká, že praktická aplikace a vůbec použitelnost směsí se pohybuje v sekundách, přičemž samozřejmě vývin reakčního tepla proces prodlužování a síťování dále urychluje. I za podmínek kvalitního strojového vybavení je proces pro některé náročné aplikace, vyžadující zvýšené kvalitativní parametry, obtížně ovladatelný.

Výše uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem výroby reaktivní směsi se zvýšenou stabilitou a homogenitou, vhodné zejména pro odlévání a nánosování s následným převedením do polymerní formy účinkem tepla podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že k polyolové reaktivní složce, kterou může být polyéter, polyester, nebo jejich směs, případně s přídavkem vícemocných alkoholů nebo hydroxylovou skupinou končený adiční produkt těchto polyolů s polyisokyanáty, se přidá polyaminové reaktivní prodlužovadlo, zejména ze skupiny polymetylendiaminů, polyeterdiaminů, větvených polymetylendiaminů, lineárních nebo větvených alifatických polyaminů, které obsahují kromě primárních i sekundární aminoskupiny, substituovaných polyaminů, alicyklických polyaminů, polyaminoamidů, případně směs těchto prodlužovadel, do roztoku těchto prodlužovadel nebo jejich směsí se pak při teplotě 0 až 60 °C zavádí kysličník uhličitý tak dlouho, až směs neobsahuje reaktivní aminoskupiny, po následném přidání isokyanátové složky, kterou mohou být zejména aromatické, alifatické, cykloalifatické polyisokyanáty, jejich adiční reaktivní sloučeniny, případně směsi, v množství, podle něhož poměr isokyanátových ku hydroxylovým skupinám ve vztahu k isokyanátové a polyolové reaktivní složce je 1,1 - 3,0:1, se při teplotě 0 až 80 °C dokončí polyadiční reakce za vzniku předpolymeru s koncovými isokyanátovými skupinami. Jedná se o způsob výroby reaktivní směsi se zvýšenou stabilitou a homogenitou, která je vhodná, zejména pro odlévání a nánosování. Následným účinkem tepla se směs převede do konečné polymerní formy. Podstata spočívá v tom, že k polyolové reaktivní složce, kterou může být polyéter nebo polyester, popřípadě hydroxylovou skupinou končený adiční produkt těchto polyolů s polyisokyanáty, se přidá polyaminové reaktivní prodlužovadlo. Může být voleno zejména ze skupiny polymetylen - diaminů, polyeterdiaminů, větvených polymetylendiaminů, lineárních nebo větvených alifatických polyaminů, které obsahují kromě primárních i sekundární aminoskupiny, substituovaných polyaminů, alifatických polyaminů, polyaminoamidů, případně směs těchto prodlužovadel. Do roztoku těchto prodlužovadel nebo jejich směsí se pak při teplotách 0 až 60 °C zavádí za míchání kysličník uhličitý tak dlouho, dokud nevymizí reaktivní aminoskupiny. Kysličník uhličitý je třeba před zaváděním do roztoku sušit, s výhodou průchodem přes sušič, obsahující molekulární síto. Teplotu roztoku při sorpci kysličníku uhličitého třeba regulovat podle těkavosti polyaminů tak, aby nedošlo ke ztrátám strháváním par aminů nesorbovaným kysličníkem uhličitým. Teplotu nutno regulovat také podle druhu použitého polyolu tak, aby nedošlo k příliš velkému růstu viskozity, které ztěžují sorpci kysličníku uhličitého. Množství dávkovaného polyaminu, určeného k blokadě, je třeba zvolit podle konečné receptury s ohledem na množství hydroxylových skupin, které bude nutno převést na předpolymer, končený isokyanátovými skupinami. Aby se dosáhlo vhodných mechanických vlastností výsledného vytvrzeného polymeru a vhodných viskozit pro přípravu adičního produktu kysličníku uhličitého s polyaminy i s ohledem na viskozitu hotové směsi, vhodné pro nánosování nebo odlévání, je vhodné regulovat poměr složek obsahujících isokyanátové a hydroxylové koncové skupiny tak, aby poměr isokyanátových a hydroxylových skupin byl 1,1 až 3,0. Nižší poměry isokyanátových a hydroxylových skupin umožňují snížit množství polyaminového prodlužovadla za vzniku měkčích struktur, vyšší poměry isokyanátových a hydroxylových skupin dávají nižší viskozity, vhodnější pro natírání, za vzniku tužších

struktur po vytvrzení. V některých případech je vhodné zavést do připravené směsi nosiče ze skupiny anorganických plniv, zvláště pak takových, které se vyznačují vysokým specifickým povrchem. Částice mohou v mnoha případech, podle druhu použitého polyaminu a výchozího polyolu, příznivě ovlivnit velikost útvarů adičního produktu polyaminu s kysličníkem uhličitým, zabránit tvorbě aglomerátů, případně zajistit zvýšení viskozity výchozí směsi a působit zároveň jako plniva, upravující také tuhost výsledného vytvrzeného polymeru. Jako nosičů aduktů polyaminového prodlužovadla a zároveň jako plniv lze s výhodou použít práškovitých anorganických látek, jimiž mohou být zejména různé formy kysličníku křemičitého, mastku, sazí, kaolinu, křemičitanu, síranu nebo uhličitánu vápenatého, nebo síranu barnatého a velikost částic sráženého aduktů polyaminu s kysličníkem uhličitým v prostředí polyolu lze ovlivnit také tím, že se do směsi polyolu a polyaminu, nebo do této směsi s přísadou anorganických plniv přidá povrchově aktivní látka na bázi polyoxyetylen glykolu nebo jeho organických derivátů, případně ve vodě rozpustných organosilikonových sloučenin.

Odolnost vytvrzených nánosů proti oxidační destrukci, hydrolyze nebo světelnému záření lze zlepšit tím, že se do směsi před nebo po zavedení kysličníku uhličitého přidá nejméně jedna organická nebo organokovová sloučenina, která může dosahovat alespoň 1 skupinu s aktivním vodíkem. Sloučenina může být ze skupiny benzimidazolu, benzotriazolu, benzofenonu, aromatických aminů nebo organofosfitů s obsahem barya, kadmia a zinku, případně epoxidované oleje.

Směs, připravená k použití, může obsahovat i organické nebo anorganické pigmenty, případně pigmentové preparace, s výhodou v množství 0,01 až 2 % na obsah polymerních komponent. Fyzikálně-mechanické vlastnosti vytvrzené vrstvy lze úspěšně měnit přidávkou vhodných, netěkavých látek ze skupiny změkčovadel na bázi esterů ftalátů, adipátů, sebakátů, azelátů, oleátů, ricinoleátů, esterů kyseliny fosforečné nebo esterů vícemocných alkoholů, jejichž přítomností výsledný polymer získává měkčí omak, snižuje se jeho tuhost a zvyšuje podíl plastické složky nad elastickou.

Takto připravené termoreaktivní směsi na bázi polyuretanů, vyznačující se zvýšenou homogenitou a stabilitou, jsou vhodné zejména pro odlévání a nánosování a lze je působením tepla převést do konečné polymerní formy, vhodné pro výrobu tenkých porézních útvarů, vhodných k laminaci textilu pro účely oděvní i galanterní, k laminaci rubu kobercovin, rubu kompaktních podlahovin, na nichž může vytvářet zvukově i tepelně izolační vrstvy, k vytváření tvarovaných dílců pro tepelné izolace potrubí nebo různých tepelných zařízení apod. S výhodou lze tohoto způsobu výroby termoreaktivních směsí využít k výrobě tenkých porézních vrstev k laminaci textilu, kde proti dosavadnímu způsobu řezání masivních bloků na tenké vrstvy vznikají jednak jemnější porézní struktury s víceméně oboustranně relativně uzavřeným povrchem s mnohem vyššími pevnostními charakteristikami a nadto s rovnoměrnými mechanickými vlastnostmi, neboť u masivních bloků mají středové vrstvy, z důvodu špatného odvodu tepla, zcela odlišnou tepelnou historii od tenkostěnných, prakticky izotermně připravených útvarů.

Způsob výroby termoreaktivních směsí podle předmětu vynálezu ukazují následující příklady, které však rozsah použití neomezuji.

P ř í k l a d 1

Do 500 g polyoxypropylenglykolu s OH číslem 112, který byl předem odvodněn při 90 °C za tlaku 600 Pa probubláváním dusíkem, sušeným přes molekul. síto po dobu 2,5 h, se po ochlazení na 0 °C přidá 30 g etylenidiaminu a za míchání se přidá 0,007 g sráženého kysličníku křemičitého a 0,07 g organosilikonové ve vodě rozpustné povrchově aktivní látky. Směs se probublává 3 hod. za míchání proudem kysličníku uhličitého sušeným přes molekulové síto 4A, rychlostí 10 l za hodinu. Po této době se provede zkouška na obsah volných aminoskupin přidáním malého množství toluendiisokyanátu k asi 1 g vzorku mléčně zakalené směsi. Nedojde-li k ohřevu vzorku a růstu viskozity, je na všech aminoskupinách adován kysličník uhličitý. K roztoku polypropylenglykolu s adičním produktem kysličníku uhličitého a polyaminu se přidají 174 g toluendiisokyanátu, roztok se za míchání ohřeje na 80 °C a při této teplotě se nechá reagovat pod atmosférou suchého dusíku 6 hodin.

Příprava základních složek je ukončena po dosažení konstantních hodnot isokyanátových skupin. Do směsi se pak přidá 236,5 g jemně mletého uhličitánu vápenatého, 2 g sazí pro podbarvení, zamíchá se nejprve při 50 ot./min., až se všechny sypké přísady smočí, pak se míchá při

3 000 ot./min. po dobu 5 minut, čímž je příprava směsi ukončena. Směs lze v uzavřené nádobě při 20 až 30 °C uchovávat nejméně 6 měsíců.

P ř í k l a d 2

Připraví se směs 200 g polyoxypropylenglykolu o průměrné molekulové hmotnosti 1 200 z polymerů s OH číslem 47,3, 112 a 56. Směs se zbaví vlhkosti způsobem uvedeným v př. 1. Do směsi se pak přidá 1,8 g směsi izomerů toluendiisokyanátu a zahřívá se na 90 °C po dobu 2 hod. Po vymizení reakce na isokyanátové skupiny se přidá 35,4 g 4,4'-dicyklodiaminohexylmetanu. Do směsi se za intenzivního míchání zavádí suchý kysličník uhličitý tak dlouho, dokud reakce na primární aminy je pozitivní. Celý proces adice je charakterizován vizuálně vznikem mléčně zbarveného roztoku, v němž lze mikroskopicky sledovat velikost adičního, krystalického produktu. Poté se do směsi vnese směs toluendiisokyanát/diisokyanátodifenylmetan v množství 44,6 g toluendiisokyanátu a 16,7 g diisokyanátodifenylmetanu, která se za míchání zahřívá na 60 °C za ochranné vrstvy suchého dusíku. Po cca 8 hodinách, jakmile reakce na volné isokyanátové skupiny dosáhne konstantní hodnoty, smíchá se směs s 25 g práškového, jemně mletého síranu barnatého s 2 g práškového organického chromoftalového barviva, 2,0 g polyoxyetylenglykolu /molekulová hmotnost 600/. Domíchání se provede při 3 000 ot./min. po dobu 10 minut za vakua 0,0030 MPa. Směs takto připravenou lze přechovávat v uzavřených obalech při 20 °C nejméně 6 měsíců od zhotovení.

P ř í k l a d 3

Do předem odvodněné směsi 700 g polyoxypropylenglykolu a polybutylenadipátu o poměru 4:1 a průměrné molekulové hmotnosti 1 200 se přidá 6,5 g směsi izomerů toluendiisokyanátu a 0,01 g mastku. Za míchání se zahřívá po dobu 2 hod. při 90 °C. Do tohoto předpolymeru se vnese za míchání 42,7 g trietylentetraminu a začne se zavádět kysličník uhličitý, sušený průchodem přes sušící věž naplněnou molekulovým sítem. Vzniká tak mléčně zbarvený roztok, který je emulzí adičního produktu v polyolovém předpolymeru. Po vymizení reakce na aminoskupiny lze do emulze přidat 196,7 g toluendiisokyanátu, zahřát na 60 °C a za míchání nechat reagovat 0,5 hodiny. Reakce isokyanátových s hydroxylovými skupinami nebyla sice ukončena, ale do směsi bylo vmícháno 200 g kaolinu a 5 g jemně mleté chromoftalové červeně s rutilem v poměru 2:3. Po přidávku 45 g silikonové ve vodě rozpustné povrchově aktivní látky se směs dokonale promíchá, nakonec při 3 000 ot./min. po dobu 5 minut. Směs se přepustila do uzavřené nádoby a při skladování nechala reagovat 6 dní při 25 °C. Vzniklá směs byla skladovatelná nejméně 6 měsíců a vykazovala vysokou termoreaktivitu při tvrzení při 150 °C.

P ř í k l a d 4

Do uzavřené tlakové nádoby, opatřené manometrem, teploměrem a míchadlem, se předloží 550 g směsi polyoxyetylenglykolu s glycerinem s OH číslem 112 /odvodněno za tlaku 500 Pa při teplotě 85 °C/. Po ochlazení na 30 °C se přidá směs dipropylentriaminu s alifatickým modifikovaným polyaminem /aminové číslo 930/ o průměrném aminovém čísle 1 014 v množství 60,7 g. Do roztoku se zavádí kysličník uhličitý sušený přes molekulové síto 4A, až tlak dosáhne 0,200 MPa. Přívod kysličníku uhličitého se zastaví, a za intenzivního míchání se sleduje pokles tlaku na manometru.

Při poklesu tlaku o 50 000 Pa se znovu zavede kysličník uhličitý, až se dosáhne tlaku 0,20 MPa. Operace se opakuje tak dlouho, až již pokles tlaku není patrný. Pak se k směsi za míchání přidá 191,50 g toluendiisokyanátu a za teploty 60 °C se ponechá reagovat v uzavřeném kotlíku pod atmosférou kysličníku uhličitého do doby, kdy je dosaženo konstantní hodnoty isokyanátových skupin.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby reaktivní směsi se zvýšenou stabilitou a homogenitou, vhodné zejména pro odlévání a nánosování s následným převedením do polymerní formy účinkem tepla, vyznačený tím, že k polyolové reaktivní složce, kterou může být polyéter, polyester nebo jejich směs, případně s přídavkem vícemocných alkoholů nebo hydroxylovou skupinou končený adiční produkt těchto polyolů s polyisokyanáty, se přidá polyaminové reaktivní prodlužovadlo, zejména ze skupiny polymetylendiaminů, polyéterdiaminů, větvených polymetylendiaminů, lineárních nebo větvených alifatických polyaminů, které obsahují kromě primárních i sekundární aminoskupiny, substituovaných polyaminů, alicyklických polyaminů, polyaminoamidů, případně směs těchto prodlužovadel, do roztoku těchto prodlužovadel nebo jejich směsí se pak při teplotě 0 až 60 °C zavádí kysličník uhličitý tak dlouho, až směs neobsahuje reaktivní aminoskupiny, po následném přidání isokyanátové reaktivní složky, kterou mohou být zejména aromatické, alifatické, cykloalifatické polyisokyanáty, jejich adiční reaktivní sloučeniny, případně směsí, v množství, podle něhož poměr isokyanátových:hydroxylovým skupinám ve vztahu k isokyanátové a polyolové reaktivní složce je 1,1 - 3,0:1, se při teplotě 0 až 80 °C dokončí polyadiční reakce za vzniku předpolymeru s koncovými isokyanátovými skupinami.

2. Způsob výroby reaktivní směsi podle bodu 1, vyznačený tím, že před nebo po zavedení kysličníku uhličitého se do vytvářené směsi přidá 0,001 až 30 %, vztaženo na hmotu použitých polyolů, polyisokyanátů a polyaminů, nosiče ze skupiny anorganických plniv, výhodně s vysokým specifickým povrchem v práškovité formě, zejména kysličníku křemičitého, mastku, sazí, kaolínu, křemičitanu, síranu barnatého.

3. Způsob výroby podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že před zavedením kysličníku uhličitého se do vytvářené směsi přidá 0,01 až 5 %, vztaženo na hmotu použitých polyolů, polyisokyanátů a polyaminů, povrchově aktivní látky, zejména ze skupiny polyoxyetylenglykolu nebo jeho organických derivátů, případně ve vodě rozpustných organokřemičitých sloučenin.

4. Způsob výroby podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že před nebo po zavedení kysličníku uhličitého se do vytvářené směsi přidá nejméně jedna organická nebo organokovová sloučenina, která výhodně může obsahovat alespoň jednu skupinu s aktivním vodíkovým atomem, přičemž tato sloučenina, která u výsledného produktu polymerní reakce zvyšuje odolnost proti světelnému záření, oxidační destrukci nebo hydrolýze, je zejména ze skupiny benzimidazolu, benzofenonu, benzotriazolu, aromatických aminů nebo derivátů těchto sloučenin, v množství 0,01 až 5 % hmot. vztaženo na polymerní složky.

5. Způsob výroby podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že před nebo po zavedení kysličníku uhličitého se do vytvářené směsi přidají změkčovadla na bázi esterů ftalátů, adipátů, sebakátů, azelátů, esterů kyseliny fosforečné, olejů a ricinoleátů nebo esterů a ricinoleátů nebo esterů vícemocných alkoholů, v množství 0,01 až 70 % hmot. vztaženo na celkovou hmotnost směsi.