

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

233738

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 28 10 82  
(21) (PV 7678-82)  
(32) (31)(33) Právo přednosti od 31 10 81  
(P 31 43 253.0) Německá spolková republika  
(40) Zveřejněno 17 07 84  
(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 87/14  
C 07 C 87/20  
C 07 C 91/12//  
C 08 G 18/32

- (72) Autor vynálezu RASSHOFER WERNER dr., KÖLN, THOMA WILHELM dr., SCHMITZ ANTON ing.,  
LEVERKUSEN (NSR)  
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby nekystalických kapalných nebo tekoucích kompozic  
na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě

Způsob výroby nekystalických kapalných nebo tekoucích kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě, při kterém se směs polyaminů obsahujících alifatické nebo cykloalifatické primární a/nebo sekundární aminoskupiny a alifatických nebo cykloalifatických hydroxyaminů obsahujících alespoň jednu hydroxyskupinu a alespoň jednu aminoskupinu v hmotnostním poměru v rozmezí od 95 : 5 do 10 : 90, smísí, popřípadě v přítomnosti ředidel ve formě organických rozpouštědel o teplotě varu pod 160 °C, s alespoň částečnou rozpustností ve vodě, v procentuálním hmotnostním množství, vztaženém na celou kompozici, až 90 % hmot. a popřípadě v přítomnosti o sobě známých pomocných a přídatných látek běžně používaných v chemii polyuretanů, s vodou v množství od 0,01 do 5 molů, vztaženo na ekvivalent aminu, přičemž množství vody musí činit alespoň jeden mol na jeden mol kysličníku uhličitěho a kysličníkem uhličitým v množství od 0,1 do 0,5 molu, vztaženo na ekvivalent aminu.

Vynález se týká nových kapalných nebo tekoucích kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě, které neobsahují krystalické podíly a způsobu jejich výroby ze směsí, které obsahují alespoň jeden alifatický nebo cykloalifatický polyamin, alifatický nebo cykloalifatický hydroxyamin s alespoň jednou hydroxyskupinou a alespoň jednou aminoskupinou a vodu, jakož i popřípadě ředidlo a/nebo obvyklé pomocné a přídavné látky, smísením s kysličníkem uhličitým. Vynález se dále týká použití těchto kapalných kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě pro výrobu popřípadě napěněných polyuretanmočovín, zejména pro povlékání substrátů nebo výrobu plošných útvarů za použití NCO-předpolymerů obsahujících isokyanátové skupiny (přednostně v blokované formě) a kapalných kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě jako prodlužovačů řetězce a/nebo síťovadel a současně jako fyziologicky nezávadných nadouvadel.

Je známo, že je možno z aminů nebo polyaminů, kysličníku uhličitěho a vody vyrábět uhličitany nebo hydrogenuhličitany těchto aminů. Přitom zpravidla vznikají krystalické sloučeniny se značně vysokou teplotou tání, které jsou nerozpustné nebo obtížně rozpustné v hydroxysloučeninách běžně používaných při výrobě polyurethanů. Tyto krystalické soli kyseliny uhličitě a aminů, jako jsou například popřípadě různé hydratované hydrogenuhličitany a/nebo uhličitany, mohou reagovat se sloučeninami obsahujícími isokyanátové skupiny nebo se sloučeninami, které jsou schopny stejných reakcí jako isokyanátové skupiny za vzniku vysokomolekulárních sloučenin obsahujících močovinové skupiny. Tak například je v patentu USA popsáno vytvrzování polyurethanových pryskyřic pevnými uhličitany aminů, které jsou při 25 °C neomezeně stálé. V tomto patentovém spise USA je rovněž popsána výroba napěněných produktů z těchto látek. V japonské zveřejněné patentové přihlášce č. 50 052 175 je popsána výroba tvarovaných předmětů z polyuretanů, při které se používá polyuretanové reakční směsi za přidání uhličitanu (cyklo)alifatického diaminu, jako například 1,6-diaminohexankarbonátu, přičemž se pracuje při teplotách, které jsou nižší než je teplota rozkladu uhličitanu. Při vytvrzování a fixaci tvaru se pak produkt zahřívá na teplotu vyšší než je teplota rozkladu uhličitanu aminu.

V patentovém spise NSR č. 838 217 je popsán způsob výroby lineárních polymočovin kondenzací diisokyanátů a solí kyseliny uhličitě s diaminy, prováděnou za tepla. Japonské patentové přihláška č. 7 213 068 uvádí použití uhličitánů aminů při výrobě polyuretanových pěnových lepidel lepidlivých za horka.

Dosavadní stav techniky zná pouze použití aduktů aminů s kysličníkem uhličitým (karbamátů nebo karbonátů) ve formě krystalických produktů. Těchto krystalických aduktů kysličníku uhličitěho se musí používat v co možno nejjemnější rozdělené formě, aby se zabránilo nerovnoměrnému vytvrzování. Dále se musí učinit opatření, aby se zabránilo usazování těchto dispergovaných aduktů aminů s kysličníkem uhličitým. Dále je každému odborníkovi známo, že síťování sloučenin obsahujících NCO skupiny pomocí pevných látek, které jsou přítomny v heterogenní fázi lze dosáhnout jen za zvýšených nákladů a často vede k horším produktům, poněvadž se tyto pevné látky nedostatečně váží a zabudovávají. Požadavek, vztahující se k používání suspenzí aduktů diaminů s kysličníkem uhličitým s co nejjemnějšími částicemi při reakcích s polyisokyanáty, platí zejména pro reakce krystalických aduktů kysličníku uhličitěho ve vysokopolárních rozpouštědlech, jako je dimethylformamid (srov. německý zveřejňovací spis č. 1 223 154).

Z francouzského patentového spisu č. 1 413 484 je rovněž známo, že je možno polymočoviny nebo amidy polyhydrazodikarboxylových kyselin obsahující hydroxylové skupiny vyrobit v prostředí vysoce polárních rozpouštědel, jako dimethylformamidu nebo dimethylacetamidu, tak, že se nechají reagovat roztoky solí kyseliny uhličitě s diaminy obsahujícími alkoholické hydroxylové skupiny jako s N-hydroxyethylhexan-1,6-diaminem nebo 1,3-diamino-2-propanolem při teplotě v rozmezí od -20 do +30 °C v rozpouštědlech s aromatickými diisokyanáty. Soli kyseliny uhličitě jsou při tom ve vysokopolárních rozpouštědlech rozpuštěny nebo suspendovány a samy se ve vysoce polárních rozpouštědlech tvoří, přičemž se může spolupoužívat hydroxyaminů a popřípadě též diaminů nebo hydrazinů bez hydroxylových skupin. Za spolupoužití

diaminů bez hydroxylových skupin (například ethylendiaminu) se však vylučují nerozpustné krystalické soli aminů. Reakcí solí aminů s polyisokyanáty vznikají roztoky, ze kterých je možno odpařením rozpouštědla získat tvrdé homogenní polyurethany.

Úkolem předloženého vynálezu tedy bylo vyhnout se nevýhodám krystalických aminkarbonátů, jakožto prodlužovačů řetězce, které vyplývají z dosavadního stavu techniky, a rovněž umožnit reakce aminkarbonátů bez použití vysokopolárních rozpouštědel. Úkolem vynálezu bylo dále vyvinout nekrystalické kompozice obsahující uhličitany a/nebo hydrogenuhličitany alifatických a/nebo cykloalifatických primárních nebo sekundárních polyaminů, přednostně primárních diaminů. Úkolem vynálezu bylo poskytnout rovněž vysoké podíly cykloalifatických primárních diaminů v kapalně formě, jakožto směs aminu a soli kyseliny uhličitě. Úkolem vynálezu bylo rovněž vyvinout způsob výroby napěněných plošných útvarů z polyurethanmočoviny, při kterém by se jako nadouvadla používala fyziologicky nezávadných látek. Konečně bylo též úkolem vynálezu vyvinout snadno zpracovatelnou, kapalnou, nekrystalickou směs, která by při přípravě polyurethanmočoviny působila současně jako prodlužovač řetězce a jako síťovadlo, jakož i prekursor nadouvadla, přičemž jako vlastní indiferentní a fyziologicky nezávadné nadouvadlo by působil kysličník uhličitý.

S překvapením bylo v souvislosti s vynálezem zjištěno, že soli kyseliny uhličitě (uhličitany a/nebo hydrogenuhličitany) směsí

1. alifatických a/nebo cykloalifatických polyaminů, přednostně diaminů, obsahujících primární a/nebo sekundární aminoskupiny s

2. dále blíže popsanými hydroxyaminy, přednostně (poly)aminy obsahujícími hydroxyalkylové skupiny, popřípadě v přítomnosti přídatného množství vody a popřípadě určitých rozpouštědel, jako ředidel, nekrytalují, nýbrž jsou v dispozici v kapalně formě nebo ve formě tekuté pasty.

Charakteristickým rysem těchto směsných solí kyseliny uhličitě je nepřítomnost krystalických částic. Dále se s překvapením zjistilo, že před, v průběhu nebo po vytvoření směsných solí kyseliny uhličitě podle vynálezu se mohou pro snížení viskozity směsných aduktů přidat rozpouštědla, která jsou obvykle nerozpouštědly hydrogenkarbonátů nebo karbonátů, aniž by došlo k vysrážení některé ze solí kyseliny uhličitě. Přednostně se pomocí kysličníku uhličitého převádí pouze část aminoskupin přítomných ve směsi na skupiny solí kyseliny uhličitě.

Předmětem vynálezu je způsob výroby nekrystalických kapalných nebo tekoucích kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě z polyaminů a kysličníku uhličitého, vyznačující se tím, že se

1. polyaminy obsahující alifatické nebo cykloalifatické primární a/nebo sekundární aminoskupiny (přednostně primární aminoskupiny), přednostně polyaminy obsahující 2 až 4 aminoskupiny, zejména pak primární diaminy a zvláště primární cykloalifatické diaminy,

2. alifatické nebo cykloalifatické hydroxypolyaminy obsahující alespoň jednu hydroxyskupinu a alespoň jednu aminoskupinu (přednostně mono- až tris-hydroxyalkylpolyaminy, zvláště pak mono- a bis-hydroxyalkylalkylendiaminy), v poměru hmotnostních % složky 1. : 2. v rozmezí od 95 : 5 do 10 : 90 (přednostně od 80 : 20 do 25 : 75, zvláště výhodně od 65 : 35 do 30 : 70),

přednostně v přítomnosti

3. ředidel ve formě organických rozpouštědel o teplotě varu pod 160 °C (přednostně pod 146 °C) s alespoň částečnou rozpustností ve vodě, v procentuálním hmotnostním množství, vztaheném na celou směs složek 1. až 6. 0 až 90 % hmotnostních, přednostně 0 až 30 % hmotnostních,

popřípadě za přidání

4. dalších o sobě známých pomocných a přídavných látek,

smísí s

5. vodou, v množství 0,01 až 5 molů (přednostně 0,1 až 1, zvláště výhodně 0,15 až 0,7 molu) vody na ekvivalent aminu, přičemž množství vody musí činit alespoň jeden mol na jeden mol kysličníku uhličitého a

6. kysličníkem uhličitým v množství 0,01 až 0,99 molu (přednostně 0,05 až 0,80, zvláště výhodně 0,1 až 0,5 molu) kysličníku uhličitého na ekvivalent aminu.

Množství kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě je možno omezit též nižší dolní hranicí, například 20 až 50 % vedle 80 až 50 ekvivalentních % běžných prodlužovačů řetězce. Této variantě se však dává menší přednost.

Vhodnými sloučeninami pro složku 1., tvořenou polyaminy, jsou například tyto látky: lineární nebo rozvětvené alifatické diaminy s primárními aminoskupinami, jako je například 1,2-diaminoethan, 1,2-diaminopropan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminohexan, 1,7-diaminoheptan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan, 1,11-diaminoundekan, 1,12-diaminododekan,

nebo diaminy obsahující heteroatomy, jako je

1,5-diamino-3-oxapentan, 1,8-diamino-3,6-dioxaoktan, 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundekan, 1,13-diamino-4,9-trioxatridekan a 1,9-diamino-5-oxanonan.

Přednost se dává cykloalifatickým diaminům se 2 primárními aminoskupinami, jako je 5-amino-2,2,4-trimethyl-1-cyklopentanmethylamin, 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyklohexan (isoforondiamin), 1,4-diaminocyklohexan, 1,3-diaminocyklohexan, 1,8-diamino-p-methan, 1-methyl-2,6-diaminocyklohexan, 1-methyl-2,4-diaminocyklohexan, 4,4'-diaminodicyklohexylmethan, jakož i jeho 2,4'- nebo 2,2'-isomery, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyklohexylmethan, jakož i jeho 2,4'- a 2,2'-diaminoisomery, 4,4'-diaminodicyklohexylethan, 4,4'-diaminodicyklohexylether, bis-(4'-aminocyklohexyl)-2,2-propan, 4,4'-diaminodicyklohexan, 4,4'-diamino-3,3'-diethyldicyklohexylmethan, 1,1-di-(4'-amino-3'-methylcyklohexyl)cyklohexan, 4,4'-diamino-3,5-diethyl-3',5'-diisopropyldicyklohexylmethan, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyldicyklohexylmethan,

přičemž cykloalifatické diaminy se mohou vyskytovat ve všech konformerech nebo libovolných směsích konformerů.

Dále je možno použít diaminů nebo polyaminů obsahujících terciární aminoskupiny, jako je například bis-(3-aminopropyl)methylamin, N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazin a N,N'-bis-(3-aminopropyl)piperazin.

Je možno použít i diaminů se sekundárními aminoskupinami, i když se jim dává menší přednost, v případě, že se jich má použít jako jediné složky. Jako jejich příklady je možno uvést tyto látky:

N-methylethylendiamin, N,N'-diethylethylendiamin, N,N'-dibutylhexamethylendiamin, piperazin nebo 2,5-dimethylpiperazin.

Dále jsou vhodné hydrazin nebo hydrazinhydrát a N,N'-diaminopiperazin. Může se však použít i sloučenin obsahujících 3 nebo 4 nebo ještě větší počet primárních a/nebo sekundárních aminoskupin, jako je například

1,6,11-triaminoundekan, 1,5-diamino-3-azapentan, 1,8-diamino-3,6-diazaoktan, 1,11-diamino-3,6,9-triazaundekan, 1,4-diamino-3,6,9,12-tetraazatetradekan, 1,7-diamino-4-azaheptan, 1,11-diamino-4,8-diazaundekan, 1,13-diamino-4,10-diaza-7-methyl-7-azatriidekan a 1,3,5-triaminocyklohexan.

Vedle polyaminů je možno použít též v menším množství (v množství pod 5 % molárních) monoaminů, jako je methylamin, ethylamin, propylamin, isopropylamin, n-butyl-, isobutyl-, nebo terc. butylamin, cyklopentylamin, cyklohexylamin nebo piperidin nebo N,N-dimethylhydrazin.

Přednostně se při způsobu podle vynálezu používá alifatických diaminů, jako je ethylendiamin a 1,6-diaminohexan a zvláště pak cykloalifatických diaminů, jako jsou sloučeniny 4,4'-diamino-3,3'-(C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> alkyl)dicyklohexylmethanu a sloučeniny 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra(C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> alkyl)dicyklohexylmethanu, například 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyklohexylmethan, 4,4'-diamino-3,3'-diethyldicyklohexylmethan, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl (nebo tetraisopropyl) dicyklohexylmethan, 4,4'-diamino-3,5-diethyl-3',5'-diisopropyldicyklohexylmethan a 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyklohexan.

Jako alifatických nebo cykloalifatických hydroxyaminů (složka 2) je možno použít sloučenin obsahujících alespoň jednu primárně, sekundárně nebo terciárně vázanou hydroxylovou skupinu a alespoň jednu primární, sekundární nebo terciární aminoskupinu. Přednost se dává hydroxyaminům, které obsahují alespoň jednu hydroxylovou skupinu a alespoň dvě primární a/nebo sekundární aminoskupiny. Přednostně se používá mono- až trihydroxyalkylpolyaminů, zejména pak mono- a dihydroxyalkylalkylendiaminů.

Jako příklad je možno uvést monoalkylované diaminy odvozené od alifatických diaminů s přímým nebo rozvětveným řetězcem, přednostně od cykloalifatických diaminů cyklohexanové, dicyklohexylové, dicyklohexylmethanové, dicyklohexyl-2,2-propanové a dicyklohexyl-1,1-cyklohexanové řady, přednostně obsahujících 2 až 12 atomů uhlíku nebo popřípadě alkylsubstituovaných, a alkylenoxidů, jako je ethylenoxid, propylenoxid, butylen-2,3-oxid nebo též styrenoxid. Přednost se dává monoalkylovaným alifatickým diaminům obsahujícím 2 až 6 atomů uhlíku a popřípadě cykloalifatickým diaminům, které byly oxalkylovány ethylenoxidem nebo propylenoxidem. Jako příklady těchto látek je možno uvést tyto sloučeniny:

N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,2-propylendiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,3-propylendiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,6-hexandiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,12-dodekandiamin, N-(beta-hydroxypropyl)ethylendiamin, N-(beta-hydroxypropyl)-1,2-propylendiamin, N-(beta-hydroxypropyl)-1,3-propylendiamin, N-(beta-hydroxypropyl)-1,4-butylendiamin, N-(beta-hydroxybutyl)ethylendiamin, N-(beta-hydroxybutyl)-1,6-hexandiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,3-xylylendiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,3-cyklohexandiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-1,4-cyklohexandiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-2,2,4-trimethyl-1,6-hexandiamin, 1-methyl-2-amino-4-[N-(2-hydroxyethyl)amino]cyklohexan, N-(beta-hydroxyethyl)-isoforondiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-4-aza-4-methyl-1,7-heptandiamin.

Dále jsou vhodné bis(hydroxyalkyl)diaminy, které se získají z odpovídajících alifatických nebo též cykloalifatických diaminů s přímým nebo rozvětveným řetězcem alkoxyací alkylenoxidů, přednostně ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem. Jako příklady takových sloučenin je možno uvést tyto látky:

N,N'-bis-(beta-hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N'-bis-(beta-hydroxypropyl)ethylendiamin, N,N'-bis-(beta-hydroxyethyl)-1,2-propylendiamin, N,N'-bis-(beta-hydroxyethyl)-1-methyl-2,4- nebo -2,6-diaminocyklohexan, N,N'-bis-(beta-hydroxypropyl)-1-methyl-2,6- nebo -2,4-diaminocyklohexan, N,N'-bis-(beta-hydroxyethyl)isoforondiamin, N,N'-bis-(beta-hydroxypropyl)-p-xylylendiamin, N-(beta-hydroxyethyl)-N'-(beta-hydroxypropyl)ethylendiamin.

Může se použít i oxalkylovaných tri- a polyaminů, například tris-(beta-hydroxyethyl)-1,6,11-triaminoundekanu. Rovněž tak lze použít směsí různých oxalkylačních stupňů, například směsí mono-, bis- a tris-hydroxyethylethyldiaminu.

Jako hydroxyaminů se však může použít rovněž sloučenin, jako je 1,3-diamino-2-propanol, 1,6-diamino-2-hexanol, 1,5-diamino-3-pentanol, 3,4-diamino-2,2-dimethyl-1-butanol, diamino-cyklohexanol nebo 1,11-diamino-6-undekanol.

Dalšími vhodnými sloučeninami jsou beta-hydroxyethylhydrazin a beta-hydroxypropylhydrazin. Shora uvedené třídy sloučenin, popřípadě sloučeniny, které obsahují dvě aminové funkční skupiny (primární, sekundární, popřípadě primární a sekundární aminoskupiny) jsou zvláště výhodné, poněvadž při reakci s NCO sloučeninami nebo NCO předpolymery (přednostně obsahujícími blokované NCO skupiny), kterou se prodlužuje řetězec, reagují jako diaminy. Z těchto složek se obzvláště přednost dává alkylendiaminům obsahujícím 2 až 6 atomů uhlíku, které obsahují beta-hydroxyethyl- nebo/a beta-hydroxypropyl-skupiny. Z těchto látek se přednostně používá beta-hydroxyethyl- nebo beta-hydroxypropyl-mono- nebo -bis-ethyldiaminu a zejména beta-hydroxyethylethyldiaminu.

Za určitých podmínek je však možno použít též monoamino-mono- nebo dihydroxysloučenin (s primárními nebo sekundárními aminoskupinami), například 2-aminoethanolu, 2-methyl-2-aminoethanolu, 2-ethyl-2-aminoethanolu, 6-methyl-3-oxa-6-azepentanolu, 6-hydroxyhexylaminu, dále bishydroxyalkylderivatů primárních aminů, jako je například

bis-beta-hydroxyethylamin, bis(beta-hydroxyethyl)methylamin, bis-(beta-hydroxyethyl)butylamin, bis-(beta-hydroxyethyl)oleylamin, bis-(beta-hydroxypropyl)amin, bis-(beta-hydroxypropyl)methylamin, bis-(beta-hydroxypropyl)hexylamin nebo N,N,N'-tris-(beta-hydroxypropyl)-ethyldiamin,

dále sloučeniny jako

3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexanol, 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol nebo 2-amino-2-methylpropanol.

Tyto monoaminohydroxysloučeniny nejsou tak výhodné, poněvadž při reakci s NCO předpolymery obsahujícími blokované NCO skupiny reagují v podstatě jen aminoskupinou, tj. reagují monofunkčně. Pro tyto reakce je možno jich používat jen v malých množstvích (menších než 5 % hmotnostních) jelikož fungují jako přerušovače řetězce. Když se jich však použije na reakci s NCO předpolymery obsahujícími neblokované NCO skupiny, reagují prostřednictvím jak amino- tak i hydroxy-skupin, tj. v tomto případě se chovají jako vícefunkční sloučeniny.

Jako hydroxyaminů je dále možno použít sloučenin s alespoň jednou, přednostně však s větším počtem hydroxyskupin a terciárními aminoskupinami. Jako příklady těchto látek je možno uvést triethanolamin, tris-beta-hydroxypropylamin, tetrakis-(beta-hydroxypropyl)-ethyldiamin, tetrakis-(beta-hydroxyethyl)isoforondiamin nebo bis-(beta-hydroxyethyl)-methylamin, bis-(beta-hydroxyethyl)butylamin nebo bis-(beta-hydroxypropyl)ethylamin.

Tyto t-aminopolyoly působí při reakcích se sloučeninami obsahujícími neblokované NCO skupiny jako prodlužovače řetězce, za běžných reakčních teplot však vykazují vůči blokovaným NCO skupinám v NCO předpolymerech příliš nízkou reaktivitu. V posledně jmenovaném případě nepůsobí jako prodlužovače řetězce nebo síťovadla, nýbrž jako katalyzátory nebo jako přídavné látky.

Jako ředidla tvořící složku 3. jsou vhodná organická rozpouštědla, která jsou alespoň částečně rozpustná ve vodě a která mají teplotu varu pod 160 °C, přednostně pod 146 °C. Může se použít například alkoholů, jako methanolu, ethanolu, n-propanolu, isopropylalkoholu, n-butanolu, sek. butanolu, terc. butanolu, isoamylalkoholu; etherglykolů, jako ethylengly-

kolmonomethyletheru, ethylenglykolmonoethyletheru; etheresterů, jako ethylenglykolmonomethyletheracetátu, ethylenglykolmonoethyletheracetátu; etherů, jako tetrahydrofuranu nebo dioxanu nebo esterů, jako mravenčanu ethylnatého, ethylacetátu, methylesteru kyseliny propionové. Méně vhodné jsou ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon, popřípadě mohou popřípadě podléhat reakcím s primárními aminy. Rozpouštědel s amidovými, močovinnými nebo sulfonovými skupinami se nepoužívá nebo se jich používá nejvýše jako příměsi ke shora uvedeným rozpouštědlům v množství nejvýše 10 % hmotnostních. Jedná se například o dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon, tetramethylmočovinu nebo tetramethylsulfon.

Jako pomocné a přídavné látky přicházejí v úvahu například emulgátory, protipěnová činidla, pigmenty, barviva, změkčovadla, atd. Obecně se mohou přidávat též takové přísady, jakých se používá při aplikaci kompozic podle vynálezu jako síťovací složky v za horka tvrditelných povlakových kompozicích, například stabilizátory, činidla zlepšující rozliv, činidla zlepšující tokové vlastnosti, regulátory velikosti buněk pěny, katalyzátory nebo zpovědovače reakce, látky potlačující hořlavost a jiné přísady v běžných množstvích. (Srovnej patentová přihláška NSR č. 2 854 384 str. 25 až 32.)

Kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě se podle vynálezu zpravidla vyrábějí tak, že se do vhodné nádoby vybavené míchadlem předloží směs složek 1. a 2. v hmotnostním poměru v rozmezí od 95 : 5 do 10 : 90 nebo v přednostních hmotnostních poměrech uvedených shora. Při spojování složek 1. a 2. se směs obvykle mírně až středně zahřívá.

Voda se přivádá obvykle tím způsobem, že se ke směsi složek 1. a 2. přidá 0,01 až 5 molů vody na 1 ekvivalent báze atomů dusíku (přednostně se přidává 0,1 až 1,0 mol, zvláště výhodně 0,15 až 0,7 molu vody). Rovněž možný, i když z praktického hlediska méně výhodný, je postup, při kterém se přidá předem vytvořená směs složek 1. a 2. k předloženému množství vody nebo postup, při kterém se voda smísí s jednou ze složek 1. nebo 2. a pak se ke vzniklé směsi požadovaného množství vody a jedné složky přidá druhá složka. Může se postupovat též tak, že se voda smísí s částí množství složky 1. nebo 2. nebo směsi složek 1. a 2. a pak se dodatečně přidá zbytek složky 1. nebo 2. nebo zbytek směsi složek 1. a 2. Při každé ze shora uvedených variant přidávání vody se vyvíjí teplo. Kysličník uhličitý, který tvoří složku 6. se může přidávat v plynné formě nebo ve formě pevného kysličníku uhličitého. Přednostně se postupuje tak, že se plynný kysličník uhličitý uvádí pod hladinu nebo nad hladinu předložené směsi složek 1. a 2. a vody, jakož i popřípadě ředidla 3. a přídavných látek 4. V průběhu 5 minut až 30 hodin, přednostně 30 minut až 6 hodin se přivede takové množství plynného kysličníku uhličitého, aby se ve směsi na 1 ekvivalent aminu absorbovalo 0,01 až 0,99, přednostně 0,05 až 0,8, zvláště výhodně 0,10 až 0,50 molu kysličníku uhličitého. Přitom je nutné, aby směs složek 1., 2. a vody (jakož i popřípadě dalších složek 3. a 4.) obsahovala alespoň takové množství vody, aby vznikaly stále soli kyseliny uhličitě (karbonáty a hydrogencarbonáty) a aby nevznikaly soli kyseliny karbaminové (karbamáty) což znamená, že musí být k dispozici alespoň 1 mol vody na 1 mol přivedeného kysličníku uhličitého. Přednostně se kysličník uhličitý uvádí do směsi obsahující aminy tak dlouho, dokud nedojde k nasycení, tj. do té doby, dokud se kysličník uhličitý ve směsi absorbuje z praktického hlediska významnou rychlostí. Tato hranice nasycení leží obvykle pod teoretickou spotřebou vypočítanou na základě počtu ekvivalentů NH skupin.

Kompozice získané z polyaminu 1., hydroxyaminu 2., vody, případných přísad a kysličníku uhličitého obvykle obsahují 0,1 až 25 % hmotnostních, přednostně 2 až 10 % hmotnostních kysličníku uhličitého.

Stanovení obsaženého chemicky vázaného kysličníku uhličitého se může provést tak, že se odebere definovaný vzorek produktu, evakuuje se, popřípadě za uvádění proudu inertního plynu, například dusíku, a pak se smísí s kyselinou, například kyselinou octovou, kyselinou mravenčí, kyselinou chlorovodíkovou nebo kyselinou sírovou. Z objemu vzniklého kysličníku uhličitého se může, například pomocí obecné stavové rovnice plynů, vypočítat hmotnostní

množství chemicky vázaného kysličníku uhličitého. Uvolněný kysličník uhličitý se může rovněž stanovit gravimetricky jako uhličitán barnatý.

Složky 3. a 4. se mohou přidávat před reakcí s kysličníkem uhličitým, v jejím průběhu nebo po jejím skončení. Složka 3. se přednostně přidává po absorpci kysličníku uhličitého a složka 4. ještě dříve. Přidává-li se složka 3. předem, je stejně dobře možné ji přidat ke směsi složek 1. a 2. nebo 1. a 2. a vody nebo 1. a vody nebo 2. a vody.

Ředidlo, tj. složka 3., se například přidává za míchání při teplotě 15 až 80 °C, přednostně 25 až 60 °C, a to ihned po zavedení kysličníku uhličitého nebo do 12 hodin poté, přednostně v době od 30 minut do 6 hodin od skončení zavádění kysličníku uhličitého. Znovu se zdůrazňuje, že tato ředidla vedou, pokud se nepoužije složka 2. ke vzniku krystalických solí kyseliny uhličitě. Množství složky 3., vztažené na celkovou hmotnost všech složek, činí 0 až 90 % hmotnostních, přednostně nejvýše 60 % hmotnostních, s výhodou nejvýše 30 % hmotnostních. Konečná úprava složení kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě se může provádět též tak, že se směs obsahující soli polyaminů a kyseliny uhličitě dodatečně smísí s dalšími polyaminy, hydroxyaminy, dalším množstvím vody nebo směsmi těchto složek a popřípadě dalším ředidlem.

Kompozice na bázi polyaminů a kyseliny uhličitě podle vynálezu, vyrobené způsobem podle vynálezu, nalézájí použití při výrobě polyurethanmočoviny, které se přednostně vyrábějí reakcí NCO předpolymerů na bázi přebytku polyisokyanátů a vysokomolekulárních polyolů a/nebo nízkomolekulárních polyolů a popřípadě dalších prodlužovačů řetězce.

Pro tvorbu NCO předpolymerů obsahujících popřípadě blokované NCO skupiny (složka A výchozích látek pro přípravu polyurethanů) přicházejí v úvahu především aromatické, ale též alifatické a cykloalifatické polyisokyanáty, které jsou popsány v patentech USA č. 3 984 607 a 4 035 213 a ve zveřejněných patentových přihláškách NSR č. 2 402 840 a 2 457 387, jakož i 2 854 384. Podle vynálezu se dává přednost použití 4,4'-a/nebo 2,4'-diisokyanatodifenylmethanu, isomerním toluylendiisokyanátům a jejich technickým směsím nebo produktům z nich odvozeným, dále se přednostně používá 3,3'-dimethyl-4,4'-diisokyanatodicyklohexylmethanu, 4,4'-diisokyanatodicyklohexylmethanu, 1,6-hexandiisokyanátu, isoforondiisokyanátu, popřípadě směsím těchto diisokyanátů.

Jako reakční složky pro reakci s těmito polyisokyanáty za účelem vyrobení NCO předpolymerů přicházejí v úvahu vyšemolekulární polyhydroxisloučeniny obsahující 2 až 8, přednostně 2 až 3 hydroxyskupiny a vykazující molekulovou hmotnost přibližně v rozmezí od 500 do 10 000, přednostně od 1 000 do 6 000, které jsou rovněž podrobně popsány ve shora uvedených publikacích. Podle vynálezu se dává přednost použití polyetherů na bázi propylenoxidu, obsahujícím v průměru 2 až 3 hydroxyskupiny, které popřípadě obsahují rovněž jednotky nebo celé sekvence jednotek ethylenoxidu a hydroxypolyesterům obsahujícím 2 až 3 terminální hydroxyskupiny, s teplotou tání pod 60 °C a střední molekulovou hmotností 1 000 až 6 000. Přednost se podle vynálezu dává též směsím shora uvedených polyetherů obsahujících hydroxyskupiny s hydroxypolyestery na bázi kyseliny adipové, 1,6-hexandiolu a neopentylglykolu o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 3 000 nebo též esterům na bázi hexandiolpolykarbonátů nebo jejich směsím s polyestery.

Při výrobě NCO předpolymerů se může popřípadě použít zároveň též nízkomolekulárních polyolů s molekulovou hmotností nižší než asi 399, přednostně nižší než 300, které jsou o sobě známé jako prodlužovače řetězce. Prodlužovačů řetězce se v poměru k vysokomolekulárním polyhydroxisloučeninám používá v takovém množství, že vzájemný molární poměr těchto dvou látek má podle přednostního provedení vynálezu hodnotu 15 : 1, přednostně 6 : 1. Přednostními sloučeninami tohoto typu jsou přitom 1,4-butandiol, trimethylolpropan, pentaerythrit, hydrochinon-bis-hydroxyethylether nebo bis-(hydroxyalkyl)ether 4,4'-bis-(hydroxyfenyl)propanu. Další vhodné nízkomolekulární polyoly jsou popsány ve zveřejněné patentové přihlášce NSR č. 2 854 384.

Na reakci se však může použít též přebytku polyisokyanátů a samotných nízkomolekulárních polyolů, například trimethylolpropanu a přebytku difenylmethan-4,4'-diisokyanátu za vzniku NCO předpolymeru obsahujícího asi 24 % hmotnostních NCO skupin. V těchto případech se však do reakcí směsi pro tvorbu polyisokyanátů přednostně přidávají vyšemolekulární polyoly.

NCO předpolymery se vyrábějí o sobě známým způsobem tak, že se nechávají spolu reagovat, přednostně při teplotě asi 70 až 110 °C polyhydroxylové sloučeniny s přebytkem diisokyanátů. Poměr skupin NCO/OH se přitom volí obvykle v rozmezí od 1,5 : 1 do 10 : 1, s výhodou od 1,7 : 1 do 2,5 : 1. Obsah NCO skupiny v předpolymeru přitom leží v rozmezí od asi 1,0 do asi 24 %, s výhodou od asi 1,7 do asi 4,5 %.

Jako blokovací činidla pro NCO předpolymery přicházejí v úvahu fenoly, terciární alkoholy, oximy, beta-dikarbonylové sloučeniny, laktamy, benzotriazoly a jiné látky. Tato a jiná blokovací činidla jsou popsána v následujících publikacích: Z. W. Wicks Jr., *Progress in Org. Coatings* **2**, 73 až 99 (1975); G. R. Griffin a L. J. Willwerth, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Develop.* **1**, 265 až 268 (1962); A. Damusis a K. C. Frisch, *Film-Forming Compositions*, díl I, Marcel Dekker, New York, 1967 a S. W. Wong, A. Damusis., K. C. Frisch, R.L. Jacobs a J. W. Long, *J. Elast. Plast.* **11**, str. 15 až 36 (1979). Přednostně se jako blokovacích činidel používá ketoximů z hydroxylaminu a ketonů, jako je aceton, methylethylketon, diethylketon, cyklohexanon, acetofenon, benzofenon. Obzvláště vhodným blokovacím činidlem je methylethylketoxim (butanoxim).

Blokované NCO předpolymery se mohou za účelem nastavení optimální viskozity pro zpracování v rozmezí od 20 do 40 000 mPa.s při 20 °C ředit organickými rozpouštědly, přednostně v množství do 15 % hmotnostních, s výhodou do 10 % hmotnostních, vztaženo na blokovaný NCO předpolymer. V důsledku toho, že NCO skupiny mají blokovaný charakter, nemusí se přitom nutně používat rozpouštědel, která jsou inertní vůči NCO skupinám. Může se například používat isopropylalkoholu, ethylenglykolmonomethyletheru a ethylenglykolmonoethyletheru, jakož i jejich esterů s kyselinou octovou, dále methylethylketonu, cyklohexanonu, butylacetátu a dimethylformamidu.

Jako síťovací složky B se pro NCO předpolymery obsahující popřípadě blokované NCO skupiny podle vynálezu používá kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě, popsané shora. V této kompozici se jako polyaminové složce 1 dává největší přednost 3,3'-dialkyl-derivátům 4,4'-diaminodicyklohexylmethanu, zvláště pak 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyklohexylmethanu. Jako hydroxyaminů 2 se přednostně používá 2-hydroxyalkylaminů (2-hydroxyethylaminu a 2-hydroxypropylaminu), obzvláště přednost se pak dává použití N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu. Mísení blokovaných NCO předpolymerů s kompozicemi na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě, které slouží jako síťovadla, se provádí obvykle v poměru ekvivalentních hmotností složek, i když se pro některé aplikační účely jeví výhodným používat ne zcela zesíťovaných hmot. Poměr ekvivalentů blokovaných NCO skupin k primárním a/nebo sekundárním aminoskupinám je v důsledku toho podle vynálezu v rozmezí od 1,35 : 1 do 0,95 : 1, přednostně od 1,25 : 1 do 1 : 1. Přitom je třeba zdůraznit, že při reakci předpolymerů obsahujících blokované NCO skupiny se hydroxylové skupiny složky 2 neuvažují při určování ekvivalentu, poněvadž obvykle nereagují za reakčních podmínek s blokovanými NCO skupinami.

Složka B sloužící jako prodlužovač řetězců a/nebo jako síťovadlo, je přednostně tvořena výhradně kompozicí na podkladě diaminu a kysličníku uhličitého. Může však sestávat nejvýše až z 50 % ekvivalentových z běžných prodlužovačů řetězce a/nebo síťovadel, například z aromatických di- a polyaminů nebo sloučenin hydrazinu, jako je například 4,4'-diaminodifenylmethan, 3,3',5,5'-tetraalkyl-4,4'-diaminodifenylmethan, jako je 3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diaminodifenylmethan nebo 3,5-diethyl-3',5'-diisopropyl-4,4'-diaminodifenylmethan. Další vhodné prodlužovače řetězce jsou například popsány v patentové přihlášce NSR č. 2 584 384.

K reaktivním hmotám připraveným pro použití (které se skládají z NCO předpolymeru a síťovačů) nebo k výchozím složkám pro jejich přípravu se samozřejmě mohou přidávat o sobě známé přísady, jako například katalyzátory, kterých se používá v obvyklých množstvích. Vhodnými sloučeninami jsou například látky uvedené ve zveřejněné patentové přihlášce NSR č. 2 584 384.

Poněvadž se při způsobu výroby polyurethanmočoviny podle vynálezu uvolňuje z kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě kysličník uhličitý, který působí jako nadouvač, vznikají zpravidla napěněné polyurethanmočovinné hmoty, jejichž objemová hmotnost činí zpravidla 25 až 90 % hustoty nenapěněných polyurethanových hmot. Případnou prací za tlaku se popřípadě může napěnění zabránit nebo omezit. Tyto reaktivní směsi vykazující prodlouženou reaktivitu a vytvrzující se za současného napěňování se obzvláště hodí pro přímé povlékání nebo povlékání přenosem různých substrátů, jako tkanin, pletenin, roun a materiálů na podkladě přírodní nebo syntetické kůže. U těchto povlaků je krycí vrstva, adhezivní vrstva a/nebo mezivrstva vyrobena za použití shora popsanych teplem tvrditelných reaktivních kompozic. Složení různých vrstev se rovněž může kombinovat s obvyklými jedno- nebo dvou-složkovými polyurethany podle dosavadního stavu techniky.

Při povlékání se obvykle postupuje tak, že se na vhodný dočasný nosič, například na ocelový pás, silikonovou matici, oddělovací papír apod. nanese krycí vrstva (přednostně pasta reaktivní směsi podle vynálezu nebo též pasta připravená podle běžných receptur) při tloušťce nánosu asi 20 až asi 80 g/m<sup>2</sup>, vrstva se vysuší v sušicím kanále a nanese se na ni, po případném nanesení mezivrstvy, adhezivní vrstva o tloušťce nánosu asi 30 až 100 g/m<sup>2</sup>, k adhezivní vrstvě se přikaširuje substrát, celý útvar se vysuší a vytvrdí v dalším sušicím kanále během několika minut při teplotě asi 120 až 190 °C, přednostně 140 až 170 °C a pak se povlečený substrát oddělí od dočasného nosiče. Jako substráty se hodí textilní pásy, jako tkaniny, pleteniny, rouna, ale též kůže, štípaná kůže a vláknité materiály na podkladě kůže. Použije-li se jako substrátu kůže, leží teplota sušení adhezivní vrstvy v rozmezí od asi 60 do 110 °C, s výhodou od 80 do 90 °C, aby se kůže nepoškodila.

Jak již bylo uvedeno, mohou se povlékací pasty na bázi kompozic podle vynálezu nanášet též přímým způsobem, například na textilní substráty.

Při nanášení reaktivních past přenosovým nebo přímým postupem se pracuje obvyklými technikami, jako například za použití natíracího nože pro natírání na pogumovaném válci, natíracího nože pro natírání na pryžovém pásu, natíracího zařízení s reversními válci a za použití jiných technik. Kromě toho je možno, použít též moderních technik sítotisku nebo tisku pomocí rytého válce, a to v případě zejména vysokokoncentrovaných nátěrových past.

Materiály povlečené způsobem podle vynálezu polyurethanmočovinnými se hodí pro výrobu obuvi, jako svrškový materiál nebo podšívkový materiál, pro výrobu těžších ochranných pracovních oděvů, jako brašněřské materiály, čalounické materiály a pro přímé natírání některých výrobků, jako jsou plachty nebo dopravníkové pásy, atd., zejména se však hodí jako materiály vhodné pro výrobu oděvů. Tyto materiály mají zvláště měkký omak a výhodné vlastnosti v ohybu.

Kompozice na bázi solí aminů a kyseliny uhličitě se mohou samozřejmě nechat reagovat též s NCO sloučeninami, které obsahují neblokované NCO skupiny. Přitom se přidávají ke složce obsahující sloučeniny, které vykazují atomy vodíku reaktivní vzhledem k NCO skupinám, v takovém množství, aby poměr ekvivalentů skupin NCO a NH<sub>2</sub> ležel obvykle v rozmezí od 1,35 : 1 do 0,95 : 1.

Při výrobě pěnových hmot se tedy může například směs kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě s katalyzátory a popřípadě dalšími pomocnými činidly a ředidly mísit s NCO předpolymery, popřípadě v zařízeních s kontinuálním dávkováním a mísením.

## Výrobní příklady

V následujících příkladech se pod díly a procenty rozumí vždy údaje hmotnostní.

## P ř í k l a d 1

Předloží se 800 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu (3,36 molu), 875 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (8,41 molu), 212 g vody (11,8 molu) a 1,3 l methanolu. Při teplotě uvnitř nádoby 30 až 40 °C, která se udržuje vnějším chlazením ledovou lázní, se uvádí tak dlouho kysličník uhličitý, až již není pozorována jeho další absorpce. Pak se úplně oddestiluje methanol při teplotě 70 °C a tlaku 1,8 kPa a získaný produkt, který tvoří za teploty místnosti viskozní pasta, se při teplotě 20 °C smísí se směsí 2 490 g 3,3'-diamino-4,4'-dimethyl-dicyklohexylmethanu (10,46 molu), 1 098 g N-(beta-hydroxyethyl)-ethylendiaminu (10,56 molu) a 133,6 g (7,42 molu) vody.

Získaná kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě, která je při teplotě místnosti thixotropní, a při teplotě 50 °C lehce tekutá, nezhoustne po šestiměsíčním skladování při teplotě místnosti, neobsahuje žádné krystalické částice a po přidání přebytku 50% kyseliny sírové se z 50 g kompozice uvolní 1,5 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 2

Předloží se 1 178 g 3,3'-dimethyl-4,4'-dicyklohexylmethanu (4,95 molu), 705 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (6,78 molu), 123 g vody (6,83 molu) a 200 g glykolmonoethyl-etheru. Během 20 minut se ve směsi, jejíž teplota vzroste ze 40 na 62 °C, absorbuje 77,1 l (3,44 molu) kysličníku uhličitého. Po skončení uvádění kysličníku uhličitého se směs ihned zředí 385 g glykolmonoethyletheru. Po 40 minutách stání dojde ke zhoustnutí směsi na pastu. Z thixotropního produktu, který se získá, se po přidání přebytku kyseliny sírové o koncentraci 50 % k 50 g produktu uvolní 1,4 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 3

Předloží se 1 178 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu (4,95 molu), 705 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (6,78 molu), a 123 g vody (6,83 molu). Během 20 minut se ve směsi, jejíž teplota vzroste ze 40 na 62 °C, absorbuje 76 l (3,39 molu) kysličníku uhličitého. Směs, která po jednom dni zhoustne na pastu, se zahřeje na 50 °C a zředí 585 g glykolmonoethyletheru. Po přidání přebytku 50% kyseliny sírové k 50 g výsledné směsi se uvolní 1,4 l kysličníku uhličitého. Takto vyrobená směs je při každé teplotě tekutější než produkty vyrobené způsoby popsány v příkladech 1 a 2. Během šestiměsíčního skladování nezhoustne, neobsahuje žádné tuhé krystalické částice a nedochází u ní k rozfázování.

## P ř í k l a d 4

Předloží se 1 178 g 3,3'-dimethyl-4,4'-dicyklohexylmethanu (4,95 molu), 705 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (6,78 molu), 123 g vody (6,83 molu) a 199 g glykolmonoethyl-etheru. Během 90 minut se ve směsi absorbuje 76 l (3,39 molu) kysličníku uhličitého. Po šestihodinovém stání se směs o teplotě 40 °C zředí 386 g glykolmonoethyletheru. Kompozice, která je při teplotě místnosti tuhá a thixotropní a při 50 °C tekutá, je tvořena jednou homogenní fází i po šestiměsíčním skladování a neobsahuje žádné krystalické podíly.

## P ř í k l a d 5

Předloží se 326 g směsi 80 % 1-methyl-2,4-diaminocyklohexanu a 20 % 1-methyl-2,6-diaminocyklohexanu (2,67 molu), 163 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (1,57 molu) a 63,9 g (3,55 molu) vody. Během 45 minut se ve směsi absorbuje 34,6 l (1,54 molu) kysličníku uhličitého, přičemž teplota stoupne na 75 °C. Výsledná reakční směs je tvořena čirým roztokem,

který má při 20 °C viskozitu 15 000 mPa.s. Ani po šesti měsících skladování nedojde k nárůstu viskozity směsi ani k vysrážení krystalických podílů nebo k rozdělení fází.

#### P ř í k l a d 6

Předloží se 258 g isofofondiaminu (1,52 molu), 214 g diethanolaminu (2,04 molu) a 37,6 g vody (2,09 molu) a začne se uvádět kysličník uhličitý. Během jedné hodiny se ve směsi absorbuje 24,9 l kysličníku uhličitého (1,11 molu), přičemž teplota uvnitř nádoby stoupne na 82 °C. Po ochlazení se získá vysoce viskozní thixotropní pasta, která neobsahuje krystalické podíly.

#### P ř í k l a d 7

Předloží se 286 g isofofondiaminu (1,68 molu), 191 g triethanolaminu (1,28 molu) a 41,8 g vody (2,32 molu) a do směsi se uvádí kysličník uhličitý. Během 45 minut se absorbuje 13,35 l kysličníku uhličitého (0,6 molu). Po ochlazení se získá vysoce viskozní thixotropní pasta bez krystalických podílů.

#### P ř í k l a d 8 (srovnávací pokusy)

##### 8.1

Do roztoku 50 g isofofondiaminu (0,29 molu), 5 g vody (0,28 molu) a 150 ml diethyletheru se uvádí kysličník uhličitý. Po krátké době se začíná z roztoku srážet krystalická bezbarvá usazenina, jejíž množství s pokračujícím uváděním kysličníku uhličitého vzrůstá. Usazenina se odsaje, promyje diethyletherem a vysuší. Její teplota tání je 134 až 137 °C za rozkladu.

##### 8.2

Do roztoku 50 g směsi 80 % 1-methyl-2,4-diamino- a 20 % -2,6-diaminocyklohexanu (0,41 molu) ve 150 ml methanolu a 5 g vody (0,28 molu) se uvádí kysličník uhličitý. Po krátké době se z roztoku začne srážet krystalická bezbarvá usazenina, jejíž množství se v průběhu dalšího uvádění kysličníku uhličitého zvyšuje. Tato usazenina se odsaje, promyje diethyletherem a vysuší. Její teplota tání je 140 až 143 °C za rozkladu.

##### 8.3

Do roztoku 50 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu (0,21 molu), 5 g vody (0,28 molu) a 150 ml chlorbenzenu se uvádí kysličník uhličitý. Po krátké době se začne z roztoku srážet krystalická bezbarvá sraženina, jejíž množství se zvyšuje v průběhu dalšího uvádění kysličníku uhličitého. Sraženina se odsaje, promyje diethyletherem a vysuší. Její teplota tání je 142 až 150 °C za rozkladu.

#### P ř í k l a d 9

Předloží se 500 g 1,6,11-triaminoundekanu (2,487 molu), 45 g reakčního produktu ethylen-diaminu a propylenoxidu v molárním poměru 1 : 1 (0,43 molu), 150 g vody (8,33 molu) a 2 l ethanolu. Při teplotě uvnitř nádoby 30 až 40 °C, která se v tomto rozmezí udržuje vnějším chlazením ledovou lázní, se do směsi tak dlouho uvádí kysličník uhličitý, dokud není jeho absorpce v podstatě skončena. Po oddestilování těžkých podílů (při teplotě 70 °C a tlaku 2 kPa) se jako zbytek získá průhledný vysoce viskozní olej. 50% roztok tohoto oleje v isopropylalkoholu je čirý a vykezuje viskozitu 39 000 mPa.s při 50 °C. Během šestiměsíčního skladování tento roztok nezhoustne. Z 50 g isopropylalkoholového roztoku se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 1,5 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 10

Předloží se 364 g bis(4-aminocyklohexyl)-2,2-propanu (1,53 molu), 832 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (8,00 molu) a 180 g (10 molů) vody a při vnitřní teplotě nejvýše 30 °C (udržované vnějším chlazením) se do směsi uvádí kysličník uhličitý. Kysličník uhličitý se uvádí tak dlouho, až se již prakticky ve směsi přestane absorbovat. Zpočátku nízkoviskózní kompozice zhoustne po jednom týdnu na asi 100 000 mPa.s při 23 °C. Přitom však nejsou v kompozici pozorovatelné žádné krystalické částice. Z 50 g této kompozice na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě se při přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 7,4 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 11

Předloží se 1 178 g bis(3-methyl-4-aminocyklohexyl)methanu (4,95 molu), 705 g N-(beta-hydroxyethyl)ethylendiaminu (6,78 molu) a 123 g vody (6,83 molu). V průběhu 20 minut se ve směsi, jejíž teplota vzroste z 20 na 62 °C, absorbuje 76 l kysličníku uhličitého (3,39 molu). Dvě hodiny po skončení uvádění kysličníku uhličitého se ještě řidká směs zředí 585 g isobutylalkoholu. Z 50 g výsledné směsi se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 1,4 l kysličníku uhličitého. Takto vyrobený směsný produkt je tekutý při každé teplotě, jako produkty z příkladů 1, 2 a 3. Produkt nezhoustne ani po šestiměsíčním skladování, nevytloučí se z něho žádné krystalické podíly a nedojde u něho k rozdělení na různé fáze.

## P ř í k l a d 12

Předloží se 345 g 3,3',5,5'-tetraethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu (1,07 molu), 118 g reakčního produktu propylendiaminu a ethylenoxidu v molárním poměru 1 : 1 (1 mol) a 56,6 g vody (3,14 molu) a do získané směsi se při teplotě 23 až 30 °C, udržované vnějším chlazením, uvádí kysličník uhličitý tak dlouho, až je jeho rychlost absorpce velmi nízká. Celkem se absorbuje 62 g kysličníku uhličitého. Získá se čirá středně viskózní kompozice na bázi solí kyseliny uhličitě (19 000 mPa.s při 23 °C), která po šestiměsíčním skladování ani nezhoustne, ani se z ní nevytloučí krystalické podíly a ani se nerozdělí na různé fáze. Z 50 g této kompozice na bázi solí kyseliny uhličitě se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 4,0 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 13

Předloží se 1 997 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu (8,39 molu), 1 280 g surového reakčního produktu ethylendiaminu a ethylenoxidu v molárním poměru 1 : 1, který obsahuje 6,4 % vody, 10,2 % ethylendiaminu, 51,4 % monoethoxylovaných produktů, 12,3 % di- a 19,6 % triethoxylovaných produktů, a 127 g vody (7,06 molu). Ve směsi se při vnitřní teplotě 50 až 80 °C v průběhu 45 minut absorbuje 98,6 (4,40 molu) kysličníku uhličitého. Po 3 hodinách se do nízkoviskózní čiré směsi vmíchá 950 g isobutylalkoholu. Směsný produkt, který je při teplotě místnosti vysoce viskózní a při teplotě 50 °C dobře tekutý, po půlročním skladování nezhoustne a nevytloučí se z něho žádné krystalické podíly. Z 50 g tohoto produktu se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 1,5 l kysličníku uhličitého.

## P ř í k l a d 14

(Porovnání mezi tvorbou uhličitanu a karbamátu)

1. Uhličitán ethylendiaminu (podle vynálezu, v přítomnosti vody)

Předloží se 120 g ethylendiaminu (2 moly), 72 g vody (4 moly) a 500 ml methanolu a do směsi se při vnitřní teplotě maximálně 30 °C, udržované vnějším chlazením, uvádí kysličník uhličitý až do nasycení. Produkt se vykristaluje krátce po skončení uvádění kysličníku

uhličitého. Krystaly se odsají, promyjí 50 ml methanolu a vysuší při teplotě 23 °C za tlaku 2,0 kPa. Získá se 180 g bezbarvého krystalického produktu o teplotě tání za rozkladu 161 až 165 °C.

Z 50 g získané látky se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 11,85 l kysličníku uhličitého.

Teoretické množství kysličníku uhličitého vyvinutého vždy z 50 g látky:

		mol. hmotnost
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot CO_2$	10,77 l	104
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot 2 CO_2$	15,1	148
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$	9,18 l	122
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O \cdot 2 CO_2$	13,5	166
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot 2 H_2O \cdot 2 CO_2$	12,17	184 <sup>+</sup> )

<sup>+</sup>) pravděpodobné složení

Zkoušení rozpustnosti: (uhličitán)

Rozpouštědlo	23 °C	80 °C	Teplota refluxu
voda (teplota varu 100 °C)	++	++	++
dimethylformamid (teplota varu 153 °C)	-	-	-
dioxan (t. varu 101 °C)	-	-	-
isobutanol (t. varu 108 °C)	-	-	+

- žádná rozpustnost

+ mírná rozpustnost

++ dobrá rozpustnost

## 2. Karbamát ethylendiaminu (bez vody)

Předloží se směs 120 g ethylendiaminu (2 moly) sušeného hydroxidem draselným a předestilovaného, a 500 ml bezvodého methanolu. Do směsi se uvádí tak dlouho kysličník uhličitý, až je jím nasycena. Přestože se směs během uvádění kysličníku uhličitého z vnějšíku chladí, přivede se methanol k varu. Produkt, který vykristaluje po ochlazení, se odfiltruje, promyje 50 ml methanolu a vysuší při teplotě 23 °C a tlaku 2,0 kPa. Získá se 174 g bezbarvého krystalického produktu. Matečné louhy se nezpracovávají. Teplota tání: sintruje od 100 °C, rozkládá se při 160 °C.

Z 50 g získané látky se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 10,6 l kysličníku uhličitého.

Teoretické množství kysličníku uhličitého vyvinutého vždy z 50 g látky:

	objem (l)	mol. hmotnost
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot CO_2$	10,77	104 <sup>+</sup> )
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot 2 CO_2$	15,1	148
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$	9,18	122
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O \cdot 2 CO_2$	13,5	166
$H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot 2 H_2O \cdot 2 CO_2$	12,17	184

<sup>+</sup>) pravděpodobné složení

## Zkoušení rozpustnosti (karbamát)

Rozpouštědlo	23 °C	100 °C	Teplota refluxu
voda	+	+	+
dimethylformamid	-	++	++
dioxan	-	+	+
isobutanol	-	++	++

## Příklad 15

(Porovnání tvorby karbonátu a karbamátu)

## 1. Uhličitán (v přítomnosti vody)

Předloží se 250 g hexamethylendiaminu (2,16 molu), 77,7 g vody (4,32 molu) a 500 ml methanolu a do směsi se tak dlouho uvádí kysličník uhličitý při vnitřní teplotě 30 °C udržované vnějším chlazením, dokud nedojde k nasycení (90 minut). Usazenina soli kyseliny uhličitě se začne vylučovat krátce po zahájení reakce a její množství se v průběhu uvádění kysličníku uhličitého zvětšuje. Krystalická bezbarvá sraženina se odsaje, promyje 100 ml methanolu a vysuší při teplotě 23 °C a tlaku 2,0 kPa. Získá se 300 g produktu. Matečné louhy a promývací vody se nezpracovávají. Látka má teplotu tání 158 až 165 °C. Z 50 g látky se po přidání 50% kyseliny sírové uvolní 8,14 l kysličníku uhličitého.

Teoretické množství kysličníku uhličitého vyvinutého vždy z 50 g látky:

	Objem (l)	Mol. hmotnost
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot CO_2$	7,0	160
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot 2 CO_2$	10,98	204
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$	6,29	178
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot H_2O \cdot 2 CO_2$	10,0	224
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot 2 H_2O \cdot 2 CO_2$	8,42	266 <sup>*)</sup>

\*) Pravděpodobné složení

## Zkoušení rozpustnosti (karbonát)

Rozpouštědlo	23 °C	80 °C	Teplota refluxu
voda	++	++	++
dimethylformamid	-	+	+
dioxan	-	-	-
isobutanol	-	+	+

## 2. Karbamát (bez vody)

Předloží se 250 g hexamethylendiaminu (2,16 molu) a 500 g methanolu a do směsi se uvádí až do nasycení kysličník uhličitý. Přestože se směs zvnějšku chladí ledovou lázní, přivede se přitom methanol k varu. Produkt vykristaluje teprve po ochlazení. Odsaje se, promyje 100 ml methanolu a vysuší při teplotě 23 °C a tlaku 2,0 kPa. Matečný luh a promývací roztok se nezpracovávají. Získá se 316 g bezbarvého krystalického produktu, který taje při teplotě 163 °C, ale před tím sublimuje nebo se rozkládá. Z 50 g tohoto produktu se po přidání přebytku 50% kyseliny sírové uvolní 7,3 l kysličníku uhličitého. Při porovnání s teoretickými hodnotami vývoje kysličníku uhličitého pro jednotlivé definované sloučeniny

(viz shora), se ukazuje jako pravděpodobné složení odpovídající vzorci  $H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \cdot CO_2$ .

Zkoušení rozpustnosti (karbamát)

Rozpouštědlo	23 °C	80 °C	Teplota refluxu
voda	+	+	+
dimethylformamid	+	++	++
dioxan	-	+	+
isobutanol	-	++	++

Tyto příklady ukazují, že produkty získané adicí kysličníku uhlíčitýho na ethylendi-amin a 1,6-diaminohexan jednak v přítomnosti vody (uhličitany) a jednak v nepřítomnosti vody (karbamáty) se od sebe vzájemně odlišují z analytického hlediska a výrazně se odlišují též svou rozpustností.

Aplikační příklady

P ř í k l a d 16

Použití povlakové kompozice podle vynálezu pro výrobu mezivrstvy a adhezivní vrstvy

a) Krycí vrstva z jednosložkového polyurethanu (nikoliv podle vynálezu)

Pro výrobu krycí vrstvy se použije 25% roztoku polykarbonát-polyesterurethanu v dimethylformamidu o viskozitě 10 000 mPa.s/25 °C. Získá se polykondenzací v tavenině za použití 1 000 g (0,5 molu) hexandiolpolykarbonátu, 1 125 g (0,5 molu) butandiol-1,4-adipátu, 270 g (3,0 molu) 1,4-butandiolu a těmto látkám ekvivalentního množství diisokyanatodifenylmethanu. Roztok aromatického jednosložkového polyurethanu v dimethylformamidu se pigmentuje 8 % obchodně dostupné pigmentové pasty. Na separační papír se pomocí povlékacího stroje s pogumovaným válcem nanese natíracím nožem povlak roztoku pro vytvoření pigmentované krycí vrstvy (množství nanesené za vlhka 120 g/m<sup>2</sup>). Dimethylformamid odpařený při průchodu prvním kanálem se odvádí do regeneračního zařízení.

b) Mezivrstva (podle vynálezu)

Na druhém povlakovém stroji se jako mezivrstva nanese v množství 160 g/m<sup>2</sup> zpěňovatelná pasta na bázi NCO předpolymeru s blokovanými NCO skupinami, která obsahuje jako síťovací a nadouvací směs kompozici podle příkladu 1.

Složení zpěňovatelné pasty:

Z 2 000 g (1,0 molu) polyetheru z polypropylenoxidu, 1 000 g (0,5 molu) polyesteru z 1,6-hexandiolu, neopentylglykolu a kyseliny adipové, 775 g (3,1 molu) 4,4'-diisokyanatodifenylmethanu a 261 g (3,0 molu) butanonoximu v 450 g methylglykolacetátu se vyrobí NCO předpolymer s NCO skupinami blokovanými butanonoximem. Pasta obsahuje 89,5 dílu NCO předpolymeru s blokovanými NCO skupinami, 0,5 dílu silikonové sloučeniny, jako stabilizátoru pěny, 10 g mastku, 5 g pigmentové pasty a 7,3 g síťovací směsi popsané v příkladě 1. Mezivrstva se napění za současného zesíťování v druhém sušicím kanálu při teplotě 120 až 140 až 160 °C a celkové délce setrvání 90 až 180 s. Pěna, která ve vytvářeném povlakovém systému tvoří mezivrstvu, má objemovou hmotnost asi 600 g/l.

## c) Adhezni vrstva (podle vynálezu)

Pro výrobu adhezni vrstvy se pouzije shora popsane zpěnovatelné pasty použité též pro výrobu mezivrstvy. Tato pasta se nanese v množství 60 g/m<sup>2</sup> na mezivrstvu, podrobí se předběžné reakci průchodem prvním sušicím kanálem o teplotě 135 °C a po přikaširování bavlněné tkaniny se provede při 150 až 160 °C zesíťování.

## P ř í k l a d 17

Použití povlakové kompozice podle vynálezu pro výrobu mezivrstvy a adhezni vrstvy

## a) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Pro výrobu krycí vrstvy se pouzije 90% roztoku polyurethanu s vysokým obsahem pevných látek, který je tvořen NCO předpolymerem obsahujícím 3,3 % NCO skupin a který je vyroben podle evropské patentové přihlášky č. 13 890, jakožto předpolymer B. Pasta pro výrobu krycí vrstvy obsahuje 1 280 g NCO předpolymeru s blokovanými NCO skupinami, 119 g 3,3'-di-methyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu, 140 g obchodně dostupné pigmentové pasty, 3 g polydimethylsiloxanového oleje a 30 g silikátového plnidla. Povlaková pasta, která má viskozitu 4 000 mPa.s při 20 °C, se v povlakovém stroji s pogumovaným válcem nanese stíracím nožem na separační papír při tloušťce nánosu 70 g/m<sup>2</sup>. Vytvrzování se provádí v sušicím kanálu při teplotě 140 až 160 °C po dobu 2 minut.

## b) Mezivrstva (podle vynálezu)

Na druhém povlakovém stroji se stíracím nožem nanese na krycí vrstvu jako mezivrstva zpěnovatelná pasta při tloušťce nánosu 200 g/m<sup>2</sup>. Zpěnovatelná pasta na bázi blokovaného NCO předpolymeru popsaneho v příkladě 16 se zesíťuje a napění síťovací směsí popsanou v příkladě 3.

Složení zpěnovatelné pasty:

89,5 dílu blokovaného NCO předpolymeru popsaneho v příkladě 16, který obsahuje 3 % NCO skupin, 0,5 dílu silikonového oleje, jako stabilizátoru pěny, 10 dílů mastku a 5 dílů pigmentové pasty, jakož i 9,4 dílu reakční směsi popsane v příkladě 2, jako síťovadlo a nadouvadlo.

Tepelné zpracování za účelem nadouvání a zesíťování se provádí způsobem popsáním v příkladě 16. Objemová hmotnost získané pěny činí 625 g/l.

## c) Adhezni vrstva (podle vynálezu)

Pro výrobu adhezni vrstvy se pouzije shora popsane zpěnovatelné hmoty, které bylo rovněž použito pro výrobu mezivrstvy. Zpracování se provádí způsobem popsáním v příkladě 16.

## P ř í k l a d 18

Použití povlakové kompozice podle vynálezu pro výrobu mezivrstvy a adhezni vrstvy

## a) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Pro výrobu krycí vrstvy se pouzije pigmentovaného 30% roztoku alifatického jednosložkového polyesterurethanu ve směsi toluenu, isopropylalkoholu a ethylenglykolu v poměru 29 : 29 : 12 o viskozitě 22 000 mPa.s při teplotě 25 °C. Polyurethan se připraví reakcí v roztoku NCO předpolymeru, připraveného z 1 700 g (1 mol) polyesteru na bázi 1,6-hexandiolu, neopentylglykolu a kyseliny adipové a 490 g (2,2 molu) isofofondiisokyanátu, s iso-

forndiaminem. Meziivrstva a adhezní vrstva se připraví způsobem popsaným v příkladě 16.

#### P ř í k l a d 19

Použití zpěňovatelné pasty podle vynálezu jako adhezní vrstvy

##### a) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Pro výrobu krycí vrstvy se použije 30% roztoku polyesterurethanu ve směsi dimethylformamidu a methylethylketonu (1 : 1) s viskozitou 30 000 mPa.s při teplotě 25 °C. Polyesterurethan sestává z 1 800 g (2 moly) butandiol-1,4-adipátu, 174 g (1 mol) toluylendiisokyanátu, 186 g (3 moly) ethylenglykolu a tomu ekvivalentního množství 4,4'-diisokyanatodifenylmethanu (1 000 g). Po pigmentování této kompozice se hmota nanese na oddělovací papír za známých podmínek při tloušťce nánosu (za sucha) 30 g/m<sup>2</sup>.

##### b) Meziivrstva (nikoliv podle vynálezu)

Pro tvorbu meziivrstvy se použije v množství 200 g/m<sup>2</sup> zpěňovatelné pasty z 1 280 g blokového NCO předpolymeru (vyrobeného podle evropské patentové přihlášky č. 13 890, jakožto předpolymer B), 119 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu, 20 g difenylsulfon-3,3'-disulfonhydrazidu, 3,0 g dimethylpolysiloxanu a 70 g silikátového plnidla, která se nanese stíracím nožem na krycí vrstvu. Napěnění a vytvrzení pěny se provede tím, že se útvar vede sušicím kanálem, ve kterém se udržuje teplota 120 až 150 až 170 °C v průběhu doby setrvání asi 2 až 3 minuty. Zesíťovaná pěna má objemovou hmotnost 500 g/l.

##### c) Adhezní vrstva (podle vynálezu)

Pro vytvoření adhezní vrstvy se použije zpěňovatelné pasty následujícího složení: 89,5 dílu blokového NCO předpolymeru vyrobeného způsobem popsaným v příkladě 16b, 0,5 dílu silikonové sloučeniny, jako stabilizátoru pěny, 10 dílů mastku, 5 dílů pigmentové pasty a 9,4 dílu síťovací směsi podle příkladu 4. Tato zpěňovatelná pasta se nanese v množství 60 g/m<sup>2</sup>, předsuší se, nakaširuje se na ni textilní substrát a vytvrdí se způsobem popsaným v příkladě 16.

Když se síťovací směs podle příkladu 4 nahradí 9,4 g síťovací směsi podle příkladu 11, získá se vrstva s přibližně stejnými vlastnostmi.

#### P ř í k l a d y 20 a 21

Použití zpěňovatelné kompozice podle vynálezu jako adhezní vrstvy

Síťovací směs podle příkladu 4, použitá v příkladu 19c se může s dobrým úspěchem nahradit 10,2 g síťovací směsi vyrobené podle příkladu 9 nebo 7,3 g síťovací směsi vyrobené podle příkladu 10.

#### P ř í k l a d 22

Použití povlakové kompozice podle vynálezu pro tvorbu adhezní vrstvy bez meziivrstvy

##### a) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Pro výrobu krycí vrstvy se použije zahuštěné pigmentované 40% disperze polyurethanu ve vodě. Polyesterurethanmočovina se vyrobí z 1 700 g (1 mol) kopolykondenzátu na bázi 1,6-hexandiolu, neopentylglykolu a kyseliny adipové, 303 g (1,8 molu) hexan-1,6-diisokyanátu a 152 g (0,8 molu) sodné soli ethylendiaminethylsulfonové kyseliny, jako prodlužovače řetězců.

## b) Adhezní vrstva (podle vynálezu)

Pro tvorbu adhezní vrstvy se na shora popsanou krycí vrstvu nanese v množství  $80 \text{ g/m}^2$  zpěňovatelná pasta podle příkladu 19c, která navíc obsahuje 2,0 g vysoce disperzní kyseliny křemičité. Textilní pás se na adhezní vrstvu nakaširuje, bez toho, že by byla prováděna předběžná reakce a pak se provede napěnění a vytvrzení tím, že se útvar vede sušicím kanálem, ve kterém se udržuje teplota 120 až 150 až  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## P ř í k l a d 23

Použití povlakové kompozice podle vynálezu pro tvorbu krycí vrstvy a adhezní vrstvy bez mezivrstvy

Na dezénovaný separační papír se nanese stíracím nožem v množství  $80 \text{ g/m}^2$  zpěňovatelná pasta podle příkladu 16b a provede se její vytvrzení při teplotě 120 až 150 až  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na tuto pěnovou krycí vrstvu se nanese v množství  $60 \text{ g/m}^2$  stejná zpěňovatelná pasta, na kterou se pak po předběžném vysušení nakaširuje způsobem uvedeným v příkladě 16 textilní substrát.

## P ř í k l a d 24

Na dezénovaný separační papír se stíracím nožem nanese v množství  $100 \text{ g/m}^2$  zpěňovatelná pasta o složení uvedeném v příkladě 16b, vrstva se podrobí předběžné reakci a pak se na ni nakaširuje textilní pás postupem uvedeným v příkladě 16. Teplota při předběžné reakci je  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  a při síťovací reakci po kaširování 150 až  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## P ř í k l a d 25

## a) Adhezní vrstva (podle vynálezu)

Polyesterová tkanina o plošné hmotnosti  $200 \text{ g/m}^2$  se opatří základním nátěrem zpěňovatelné pasty, které bylo použito v příkladě 19c pro tvorbu adhezní vrstvy. Nános má tloušťku  $70 \text{ g/m}^2$  a zesíťovací teplota v sušicím kanálu stoupá od 120 přes 150 do  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## b) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Na základní nátěr se stíracím nožem nanese v množství  $120 \text{ g/m}^2$  vrstva kompaktního polyurethanu s vysokým obsahem pevných látek. Síťování se provádí při teplotě 120 až 150 až  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Použitá povlaková pasta má následující složení: 100 g blokového NCO předpolymeru obsahujícího 3,3 % NCO skupin, vyrobeného podle evropské patentové přihlášky č. 13 890, jakožto předpolymer B, 5,0 g silikonové sloučeniny a 10 g polyakrylátu, jakožto činidla zlepšujícího rozliv, 15 g obchodně dostupné pigmentové pasty a 90 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu, jako síťovadla.

## P ř í k l a d 26

Použití zpěňovatelné kompozice podle vynálezu jako zpěňovatelné pasty pro tvorbu mezivrstvy

## a) Krycí vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Na separační papír se nanese krycí film ( $30 \text{ g/m}^2$ , vztaženo na pevné látky) za použití roztoku polyurethanu popsaného v příkladě 16a.

## b) Mezivrstva (podle vynálezu)

Na shora uvedenou krycí vrstvu se stíracím nožem nanese v množství 200 g/m<sup>2</sup> zpěňovatelná pasta následujícího složení: 89,5 dílu blokovaného NCO předpolymeru, popsaného v příkladě 16b obsahujícího 3,0 % NCO skupin, 0,5 dílu silikonové sloučeniny, jako stabilizátoru pěny, 10 dílů mastku, 5 dílů pigmentové pasty a 9,4 dílu reakční směsi podle příkladu 12, jako síťovadla a nadouvadla.

Nadouvání a síťování pěny se provádí při teplotě 120 až 140 až 160 °C, při době setrvání v sušicím kanálu 90 sekund.

Místo 9,4 g síťovací a nadouvací kompozice podle příkladu 12 se může použít též 7,7 g síťovací a nadouvací kompozice podle příkladu 13. Objemová hmotnost je přibližně 650 g/l.

## c) Adhezní vrstva (nikoliv podle vynálezu)

Jako nátěrové kompozice pro tvorbu adhezní vrstvy se použije roztoku polyurethanu ve směsi dimethylformamidu, methylethylketonu a toluenu (30 : 30 : 40) o koncentraci 35 %. Použitý polyurethan byl připraven z 2 000 g polyesteru na bázi polypropylenoxidu, 780 g difenylmethandiisokyanátu a 180 g 1,4-butandiolu.

Materiál adhezní vrstvy se nanese stíracím nožem na napěšnou mezivrstvu v množství 120 g/m<sup>2</sup> (za vlhka). Do vlhké adhezní vrstvy se za lehkého tlaku vloží kousky štípané kůže a směs rozpouštědel se odstraní v cirkulační sušárně při teplotě 80 až 90 °C. Upravená štípaná kůže vykazuje vynikající líc a omak.

Aplikační příklady za použití neblokovaných NCO předpolymerů

## P ř í k l a d 27

V 1,5 dílu produktu z příkladu 7 (hydroxylové číslo 1 245) se rozpustí 0,3 dílu dibutylstannidilaurátu a 0,6 dílu diazabicykloundecenu. Tato směs se přidá k 115 dílům NCO předpolymeru, který byl připraven z isofofondiisokyanátu a polypropylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 2 000, jehož obsah NCO skupin je 4 % a směs se 30 sekund intenzívně míší v rychloběžném mixéru (charakteristické číslo 100, tj. ekvivalentní množství NCO/prodlužovač řetězce).

Pěna, která má startovací dobu asi 60 sekund, se vytvrdí desetiminutovým zahříváním na 80 °C. Získá se poněkud méně elastická pěna, která má rovnoměrnou strukturu pórů a má dobrou odolnost proti dalšímu trhání.

## P ř í k l a d 28

V 5 dílech produktu z příkladu 13 (hydroxylové číslo 1 052), jak se získá před smícháním s isobutylalkoholem, se rozpustí 0,3 dílu dibutylstannidilaurátu a 0,6 dílu diazabicykloundecenu. Tato směs se přidá k 98 dílům shora popsaného NCO předpolymeru a 50 sekund se intenzívně míchá při teplotě místnosti v rychloběžném mixéru. Pěna má startovací dobu 75 sekund a vytvrzuje se po dobu 10 minut při 80 °C. Měkká pěna, která se takto získá, vykazuje uspokojivou ohebnost a velmi dobrou odolnost proti dalšímu trhání. Pěna nevykazuje žádnou zbytkovou lepivost.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nekystalických kapalných nebo tekoucích kompozic na bázi solí polyaminů a kyseliny uhličitě z polyaminů a kysličníku uhličitěho, vyznačující se tím, že se

a) polyaminy obsahující alifatické nebo cykloalifatické primární a/nebo sekundární aminoskupiny,

b) alifatické nebo cykloalifatické hydroxyaminy obsahující alespoň jednu hydroxyskupinu a alespoň jednu aminoskupinu

v poměru hmotnostních % složky a : b v rozmezí od 95 : 5 do 10 : 90,

c) popřípadě v přítomnosti ředidel ve formě organických rozpouštědel o teplotě varu pod 160 °C, s alespoň částečnou rozpustností ve vodě, v procentuálním hmotnostním množství, vztaženém na celou směs složek 1 až 6, až 90 % hmotnostních,

d) popřípadě v přítomnosti o sobě známých pomocných a přídatných látek běžně používaných v chemii polyurethanů,

smísí s

e) vodou, v množství od 0,01 do 5 molů, vztaženo na ekvivalent aminu, přičemž množství vody musí činit alespoň jeden mol na jeden mol kysličníku uhličitěho a

f) kysličníkem uhličitým v množství od 0,1 do 0,5 molu na ekvivalent aminu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se smísí

a) primární diaminy s

b) mono- a di(beta-hydroxyalkyl) alkylendiaminy

v hmotnostním poměru v rozmezí od 80 : 20 do 25 : 75,

c) popřípadě v přítomnosti ředidel a

d) popřípadě v přítomnosti o sobě známých pomocných a přídatných látek, dále se přimísí

e) 0,1 až 1,0 molu vody, vztaženo na ekvivalent aminu, a

f) 0,1 až 0,5 molu kysličníku uhličitěho, vztaženo na ekvivalent aminu.