



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203547
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 11 78
(21) (PV 7448-78)

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

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 01 83

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Polyaminokarbamátové prodlužovadlo pro termoreaktivní systémy

1

Vynález se týká polyaminokarbamátového prodlužovadla pro termoreaktivní systémy, které je vhodné do směsí pro vytváření nátěrů, spojovacích případně samonosných vrstev nebo fólií.

Pro vytvrzování — prodlužování řetězce — termoreaktivních systémů, především na bázi polyuretanů, se v současné době používá mnoho typů polyaminových prodlužovadel. Jsou to prodlužovadla alifatického, aromatického i alicyklického charakteru, obsahující primární a sekundární aminoskupiny. Aminoskupiny obsahují aktivní vodík a jsou proto schopny polyadice s předpolymery. Podle požadovaných fyzikálních, především mechanických vlastností se volí typ prodlužovadla. Tak je možno připravovat polymery od velmi tvrdých a křehkých až po vysoce elastické a měkké. U polyuretanmočoviny je možné jako prodlužovač řetězce použít také vodu, která reaguje s koncovými skupinami —NCO za vzniku aminoskupiny a uvolnění kyslíčnicku uhličitého. Aminová prodlužovadla je nutno dokonale rozmíchat v reakční směsi, aby byla rovnoměrně obsažena v celém objemu a tím byla zajištěna stejnoměrnost kvality směsi po vytvrzení. Tento požadavek je v mnoha případech obtížně splnitelný, protože již výchozí viskozita před-

2

polymerů je značná a tím je míchání poměrně malých množství málo viskózních aminů ztíženo. Přitom k reakci aminů s reaktivními skupinami dochází již během míchání. U směsí je nutno ve zlomech vteřiny dokonale promíchat viskózní předpolymery s aminem. Dokonalé míchání je zajišťováno v konstrukčně náročných míchacích hlavách a ve většině případů vykazuje různé nedostatky. Např. je třeba hlavy po jednotlivých cyklech proplachovat nebo čistit značným množstvím rozpouštědel, což zvyšuje pracnost i časovou a materiálovou náročnost technologického postupu.

Dokonalou dispergaci prodlužovadel ve směsích je možno získat omezením reaktivity aminových skupin. Reaktivita těchto skupin se omezí jejich blokováním; v případě alifatických aminů pomocí fluoridu boritého, v případě aromatických aminů pomocí chloridu sodného. Adukt s fluoridem boritým je však ve směsích skladovatelný pouze 2 dny. U aromatických aminů má adukt s chloridem sodným spíše zpoždovací než blokovací účinek.

V poslední době se jako prodlužovadla začaly používat polyaminokarbanáty — adukty diaminů i vícefunkčních polyaminů alifatické nebo cykloalifatické řady, pří-

padně i jiných derivátů obsahujících aminoskupiny jako jsou polyaminoamidy, polyimidazolinu apod. s kyslíčným uhlíkem.

USA patent 3 344 175 popisuje reakční produkt 4,4'-metylbis(2-cyklohexylaminu) a kyslíčným uhlíkem a jeho použití při zesíťování elastomerů na bázi kopolymerů vinylidenfluoridu a hexafluoroprenu. Teplota dekompozice 4,4'-metylbis(2-cyklohexylaminokarbamátu) je regulována obsahem trans, trans stereoisomeru, přičemž nejmenší procentový obsah této složky je 48,3 %.

Směsi obsahující polyuretanový předpolymer o malé molekulové hmotnosti nitrilový kaučuk a polyaminokarbamát jsou popisovány v USA patentu 3 834 578. Jako polyaminokarbamát je použit např. diethylentriaminokarbamát.

Použitím polyaminokarbamátů především 2-methylpiperazinkarbamátu, etyléndiaminokarbamátu a hexametyléndiaminokarbamátu při výrobě polyuretanmočovinných vytlačovaných výrobků popisuje USA patent 3 635 908.

Nevýhodou použití polyaminokarbamátových prodlužovadel polymerního řetězce je, že povrchy vytvrzených tenkých vrstev jsou nerovné a poškozené. To je způsobeno uvolňováním kyslíčným uhlíkem v průběhu tepelné dekompozice. Kyslíčným uhlíkem, který účinkuje jako nadouvací, se uvolňuje ve velkém množství v době, kdy nanášená vrstva je již viskózní avšak snadno deformovatelná.

Další nevýhodou těchto prodlužovadel je poměrně úzký interval tepelné dekompozice, který má za následek krátkou vytvrzovací dobu, což je z hlediska mechanických vlastností takového výrobku nevhodné.

Prodlužovací reakce probíhá paralelně s vedlejšími reakcemi, způsobujícími sřívání produktu. Pokud jsou tyto reakce velmi rychlé, nedojde zpravidla k vytvoření dlouhých polymerních segmentů, takže výsledný produkt má ve srovnání se stejným produktem připraveným roztokovou polyadici podstatně horší mechanické vlastnosti.

Tyto nedostatky odstraňuje polyamino-karbamátové prodlužovadlo pro reaktivní systémy, vyznačující se tím, že obsahuje alespoň dvě frakce lišící se rozměry částic polyaminokarbamátu, přičemž velikost částic těchto dvou frakcí je v rozmezí 0,1 až 10 a 40 až 100 μm .

Použití prodlužovadla podle vynálezu umožňuje vytvářet nánosy termoreaktivních směsí, které mají po vytvrzení nelepivý a hladký povrch. S takovým nánosem je možno manipulovat bezprostředně po vytvrzení, případně je možné okamžitě nanášet dalších nánosů. Další výhodou prodlužovadla podle vynálezu je možnost do pěnové vrstvy přímo laminovat různé textilie, případně jiné pomocné, nebo výztužné materiály. Také mechanické vlastnosti výrobků,

zesíťovaných prodlužovadlem podle vynálezu jsou podstatně lepší.

Prodlužovadlo podle vynálezu zabezpečuje ideální průběh prodlužovací reakce. U směsi alespoň dvou frakcí částic o velikosti v rozmezí 0,1 až 10 μm a v rozmezí 40 až 100 μm probíhá tepelná dekompozice, zjištěná diferenciální termickou analýzou, v dostatečně širokém teplotním rozmezí s alespoň dvěma teplotními maximy. Šířka teplotního rozmezí a několik teplotních maxim má pozitivní vliv na vytváření pravidelné mikroporézní struktury s rovným a hladkým povrchem a výbornými mechanickými vlastnostmi.

Termoreaktivní směs obsahující výše uvedené prodlužovadlo se postupně ohřívá. Nejdříve se rozkládá frakce polyaminokarbamátu o velikosti částic 0,1 až 10 μm . Při rozkladu se uvolňuje kyslíčným uhlíkem, kterého část unikne do ovzduší, a amin okamžitě reaguje s volnými skupinami předpolymeru. V případě, že je směs nanášena, vzroste viskozita nánosu a ten se stává schopným laminace. Viskozita nánosu je však na takové úrovni, že nerovnosti na povrchu vyvolané unikajícím kyslíčným uhlíkem se samy vyrovnají. Dalším ohřevem viskozita nánosu klesá, dochází k dalšímu vyrovnávání povrchu, zvyšuje se pohyblivost segmentů makromolekul kratších i již prodloužených řetězců. Zvýšená pohyblivost těchto segmentů má za následek další růst makromolekul. Při určité teplotě dochází k rozkladu další frakce polyaminokarbamátu o velikosti částic 40 až 100 μm . Uvolněný kyslíčným uhlíkem napěňuje nános, zatímco polyamin zajišťuje další prodlužování řetězců až k zatuhnutí napěněného útvaru. Použitím dalších frakcí je možno tento proces libovolně řídit. Z uvedených skutečností je zřejmý mechanismus jímž dochází ke stupňovitému prodloužení doby vytvrzení, které činí 200 až 300 % původní vytvrzovací doby. Prodloužení doby vytvrzení a její stupňovitost zvyšují molekulové hmotnosti a zlepšují fyzikální, především mechanické vlastnosti hotových výrobků.

Pro bližší objasnění předmětu vynálezu uvádíme několik příkladů.

Příklad 1

Do 50 hmotnostních dílů bezvodého dimethylketonu se vnese za teploty $+30^\circ\text{C}$ 10 hmotnostních dílů roztaveného hexametyléndiaminu a sráží se po dobu 10 minut kyslíčným uhlíkem, sušeným přes molekulární síto 4 Å a zaváděným za míchání pod hladinu. Poté se roztok rychle ochladí na -10°C a sráží se opět kyslíčným uhlíkem. Adiční reakce je během 5 minut ukončena. Mléčně bílá sraženina se odfiltruje, promyje se na nuči dimethylketonem a za tlaku 650 Pa a při 30°C se vysuší. Získaný produkt měl mikroskopicky

zjištěné hrubé krystalické útvary s velikostí částic převážně 80 až 100 μm a vedle toho značný podíl jemných částic s velikostí okolo 5 μm .

Vysušený adukt byl použit jako prodlužovadlo tenkého termoplastického nánosu, složeného z polyéteru a diizokyanátu, který se vytvrzoval při 160 °C po dobu 3 minut.

Vytvrzený útvar vykazoval pevnost v tahu 1,3 MPa a tažnost 520 % oproti útvaru, připravenému vytvrzením směsi s aduktem o rozměru částic v rozmezí 30 až 40 μm , který měl pevnost v tahu 0,9 MPa a tažnost 346 %.

Příklad 2

Do 50 hmotnostních dílů kopolymeru etylénpropylenglykolu s OH číslem 112 bylo přidáno 6,65 hmotnostních dílů diaminnoetanu. Amin byl v roztoku srážen probublávajícím kyslíčným uhlíčitým jako v př. 1. Potom byl přidán roztok 50 hmotnostních dílů difenylmetan-4,4'-diizokyanátu v 50 hmotnostních dílech kopolymeru etylénpropylenglykolu a 1 kapka katalyzátoru — dibutylcindilaurátu.

Reakce polyéteru s diizokyanátem proběhla za 24 hodin při teplotě 22 °C. Do takto připravené reakční směsi bylo potom ještě vmícháno 20 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalen-

tem 0,29 a viskozitou 42 Pas. Ze směsi byla obvyklým způsobem připravena mikro-porézní fólie.

Tloušťka pěnové vrstvy byla 0,62 mm, pevnost v tahu 0,67 MPa, objemová hmotnost 342 kg/m^3 a pevnost v dalším trhání 1,65 N/mm.

Příklad 3

Bylo postupováno jako v příkladu 1. Bylo připraveno prodlužovadlo na bázi 7-metyl-4,10-dioxatridekan-1,13-diamino-karbamátu, obsahující dvě frakce o velikosti částic 80 až 95 μm a 0,2 až 5,5 μm .

Takto připravené prodlužovadlo se smíchá s předpolymerem připraveným z odvodněného polyoxipropylenglykolu a toluendiizokyanátu a s předpolymerem z polyéteru a metyléndifenyldiizokyanátu.

Směs se po natření na separační papír vytvrzuje 4 minuty při 160 °C. Vzniklý plochý, vytvrzený, nelepivý hladký útvar má pevnost v tahu 2,2 MPa, tažnost 320 % a pevnost v dalším trhání 5,6 N/mm.

Termoreaktivní systémy obsahující prodlužovadlo podle vynálezu je možno využít především u odlévaných a nanášených vrstev. Z aplikací jsou nejvhodnější fólie, tvrdé pěnové hmoty pro tepelnou a elektrickou izolaci, vrstvená tělesa, výplňové hmoty pro konstrukce, případně ochranné, krycí a izolující nátěry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyaminokarbamátové prodlužovadlo pro termoreaktivní systémy, vyznačující se tím, že obsahuje alespoň dvě frakce, lišící se

rozměry částic polyaminokarbamátu, přičemž velikost částic těchto dvou frakcí je v rozmezí 0,1 až 10 a 40 až 100 μm .