

FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

269 971

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>

C 08 K 3/17,  
C 08 K 3/09,  
C 08 L 75/00,  
B 29 C 33/60

(21) PV 5920-85.K

(22) Přihlášeno 15 08 85

(30) Právo přednosti od 17 08 84 US  
(641883)

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 19 02 91

(72) Autor vynálezu

NELSON DONALD L., LAKE JACKSON, TEXAS,  
MATIJEGA RONEY J., MILLER DENNIS P.,  
MIDLAND, MICHIGAN (US)

(73) Majitel patentu

THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND,  
MICHIGAN (US)

(54)

Vnitřní separační prostředek pro tváření  
polyurethanů a/nebo polymočovin a podob-  
ných polymerů

(57)

Vnitřní separační prostředek pro tváření polyurethanů a/nebo polymočovin a podobných polymerů, obsahující a) kovovou sůl karboxylové kyseliny, amidekarboxylové kyseliny, kyseliny obsahující fosfor nebo kyseliny obsahující bor, přičemž 1) kyselina obsahuje alespoň jednu lipofilní skupinu, která jí dodává nesnášenlivost s látkou obsahující více reaktivních atomů vodíku a 2) kov je zvolen ze seuberu zahrnujícího kovy ze skupiny IA, IB, IIA a IIB periodické tabulky prvků, hliník, chrom, molybden, železo, kobalt, nikl, cín, olovo, antimon a vizmut a b) kompatibilizující množství terciární aminoleučeníny obsahující alespoň jeden terciární atom dusíku, přičemž k tomuto terciárnímu atomu dusíku je připojena jedna nebo více hydroxyterminevaných poly(oxyalkylenových) nebo alkanolových skupin.

Vynález se týká vnitřních separačních prostředků pro tváření polyurethanů a/ nebo polymočovin a podobných polymerů. Pod pojmem separační prostředky či separátory se rozumějí látky nebo jejich směsi umožňující snadné oddělení tvářených výrobků od formy.

Tvářených výrobků z polyurethanů a/nebo močoviny se stále více používá při výrobě automobilů, nábytku a bytových konstrukcí. Tvářené polyurethany a polymočoviny jsou obzvláště důležité, protože mají malou hmotnost, jsou odolné proti vlhkosti, povětrnostním vlivům, teplotním extrémům a stárnutí. Tak například tvářené polyurethanové elastomery dosáhly obzvláštního významu při výrobě prostředků tlumících mechanické rázy, jako jsou například automobilové nárazníky.

Poptávka po tvářených předmětech z polyurethanů vyžaduje, aby byly vyráběny ve velkém počtu za co nejkratší dobu. Polyurethanové tvářecí hmoty se dobře hodí pro masovou výrobu, poněvadž reakční složky jsou kapalné a rychle reagují. Existuje však problém spojený s vyjímáním tvářených výrobků z forem. Až dosud se snadného uvolňování tvářených předmětů z forem, ve kterých byly tyto předměty vyrobeny, dosahovalo povlékáním povrchu dutiny forem činidlem, které usnadňuje uvolnění předmětu od stěny dutiny formy, tzv. separačním prostředkem. Postupy založené na této bázi jsou popsány v patentech USA č. 3 964 530, 3 640 769, 3 624 190, 3 607 397 a 3 413 390. Takové vnější separační prostředky mají několik nevýhod. Tak například vnější separační prostředek má při uvolňování tvářeného předmětu A formy sklon k ulpívání na vyjímáném předmětu, takže je nutno znovu aplikovat vnější separátor téměř při každém použití formy. Při nanášení vnějšího separátoru je třeba dbát na rovnoměrné povlečení celého povrchu formy, aby se zabránilo přilepení tvářeného předmětu k formě. Nutnost opakovaného ošetřování formy a péče, kterou je třeba tomuto ošetřování věnovat podstatně zvyšuje náklady a dobu potřebnou pro tváření polyurethanů.

Dalším problémem je, že při opakovaném používání formy se ve formě hromadí zbytky vnějšího separátoru. Hromadění těchto zbytků má za následek zakrývání a stírání podrobností povrchu dutiny formy, které mají být přeneseny na tvářený předmět. Při nadměrném hromadění těchto zbytků může dokonce dojít ke ztrátě důležitých rozměrů předmětu. Nahromaděné zbytky je proto nutno z formy periodicky odstraňovat, což má za následek další časové ztráty. Používání příliš velkého množství vnějšího separátoru může vést k napadení polymerů rozpouštědly, která jsou ve vnějších separátorech obsažena.

Používání vnějších separátorů aplikovaných nástřikem, zejména v případě separátorů obsahujících rozpouštědla, má navíc nevýhody s ohledem na bezpečnost životního prostředí a/nebo hygienu.

Použití vnitřních separátorů při výrobě tvářených předmětů z polyurethanů bylo popsáno v US patentech č. 3 726 952, 4 024 088, 4 098 731, 4 130 698, 4 111 861, 4 201 847 a 4 220 727.

Při používání takových vnitřních separátorů vyvstaly různé problémy. Mnohé separátory se vypocují či difundují na povrch tvářeného předmětu a narušují tak lakovatelnost předmětu. Jiné vnitřní separátory jsou nesnášenlivé a polyoly používanými při výrobě polyurethanů. Mnohé z nich vážně snižují aktivitu katalyzátorů používaných v reakční směsi a mnohé kromě toho zhoršují fyzikální vlastnosti tvářených polyurethanů.

V mezinárodní patentové publikaci PCT č. WO 84/03296 a v evropské patentové přihlášce č. 119 471 byl zveřejněn vnitřní separační prostředek zahrnující primární nebo sekundární amin a kovovou sůl určitých kyselin. I když tento vnitřní separátor překonává problémy, které měly dřívější separátory, je vzhledem k přítomnosti primárních

nebo sekundárních aminů často příliš reaktivní, než aby byl optimálně užitečný v určitých polyurethanových formulacích.

Vzhledem k těmto obtížím je žádoucí vyvinout vnitřní separátor pro polyurethanové tvářené předměty. Takové vnitřní separátory podstatně snižují dobu a náklady při výrobě tvářených polyurethanů a podobných polymerů. Hledaný vnitřní separátor by měl usnadňovat uvolnění polyurethanových tvářených předmětů z dutiny formy, neměl by podstatně zhoršovat aktivitu katalyzátoru, měl by minimálně měnit fyzikální vlastnosti tvářeného polyurethanu a/nebo by neměl být příliš reaktivní, aby ho bylo možno optimálně využít v polyurethanových formulacích.

Předmětem vynálezu je vnitřní separační prostředek, pro tváření polyurethanů a/nebo polymočovin a podobných polymerů, obsahující

a) kovovou sůl karboxylové kyseliny, amidokarboxylové kyseliny, kyseliny obsahující fosfor nebo kyseliny obsahující bor, přičemž

1) kyselina obsahuje alespoň jednu lipofilní skupinu, která jí dodává nesnášenlivost s látkou obsahující více reaktivních atomů vodíku a

2) kov je zvolen ze souboru zahrnujícího kovy ze skupiny IA, IB, IIA a IIB periodické tabulky prvků, hliník, chrom, molybden, železo, kobalt, nikl, cín, olovo, antimon a vizmut a

b) kompatibilizující množství sloučeniny obsahující aminoskupinu, vyznačující se tím, že sloučeninou obsahující aminoskupinu je terciární aminosloučenina obsahující alespoň jeden terciární atom dusíku, kterážto terciární aminosloučenina je kompatibilizátorem pro uvedenou kovovou sůl v látce obsahující reaktivní atomy vodíku, ale nekompatibilizuje kovovou sůl v reagující směsi zahrnující uvedenou látku obsahující reaktivní atomy vodíku a polyisokyanátu. Terciární aminosloučenina obsahuje alespoň jednu hydroxyterminovanou poly(oxyalkylenovou) nebo alkanolovou skupinu vázanou k atomu dusíku. Tato sloučenina ve vnitřním separačním prostředku podle vynálezu kompatibilizuje uvedenou kovovou sůl v látce obsahující reaktivní atomy vodíku, například polyolu, ale nekompatibilizuje kovovou sůl v reagující směsi zahrnující uvedenou látku obsahující reaktivní atomy vodíku a polyisokyanátu.

Vnitřní separátor podle vynálezu účinně snižuje adhezi tvářeného polyurethanu ke stěnám dutiny formy, ve které je tvářen. V důsledku toho se tvářený polyurethan snadněji a/nebo rychleji vyjímá z formy. Vnitřní separátor podle vynálezu má další výhody v tom, že podstatně neovlivňuje aktivitu katalyzátoru nebo katalyzátorů používaných při reakci polyisokyanátu a látky obsahující aktivní vodík, takže je možno vyrobit velký počet tvářených předmětů, aniž by bylo nutno opakovaně ošetřovat formu. Získané tvářené předměty mají povrch, který lze v případě potřeby snadno lakovat nebo jinak povlékat.

Schopnost určitého terciárního aminu kompatibilizovat kovovou sůl se snadno určí tak, že se kovová sůl smísí s terciární aminosloučeninou a pak se výsledná směs smísí s látkou obsahující aktivní vodík. Kompatibilizace se dosáhne v tom případě, že se směs rozpustí nebo suspenduje v látce obsahující aktivní vodík na dostatečně dlouhou dobu, aby jí to umožnilo zreagovat s polyisokyanátem. Neschopnost terciárního aminu kompatibilizovat kovovou sůl v reagující směsi zahrnující látku obsahující aktivní vodík se projevuje zkrácením doby a úsilí, které je nutno vynaložit při vyjímání tvarovaného výrobku z formy.

Terciární aminosloučenina obsahuje s výhodou jednu nebo více alkanolických nebo hydroxyterminovaných poly(oxyalkylen)ových skupin připojených k terciárnímu atomu dusíku. Přítomnost takových skupin má často sklon ke zvyšování schopnosti terciárního aminu kompatibilizovat kovovou sůl.

Je-li terciární aminosloučenina monoaminem, obsahuje přednostně alespoň dvě alkanolové nebo hydroxyterminované poly(oxyalkylen)ové skupiny připojené k atomu dusíku. Přednostně je takovým monoaminem adukt alkylenoxidu na amoniak nebo primární amin a lze ho znázornit obecným vzorcem I



kde

x představuje celé číslo s hodnotou od 1 do 5, přednostně od 1 do 3, s výhodou číslo 1,

n představuje číslo 2 nebo 3,

každý ze symbolů

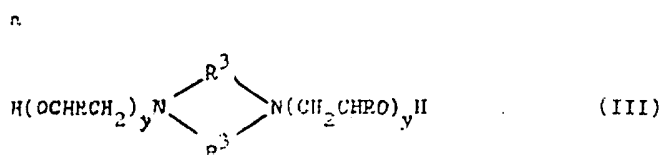
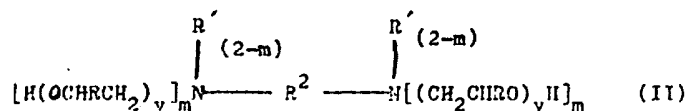
R nezávisle představuje vodík, halogen nebo inertně substituovanou nižší alkylskupinu a

R' představuje inertně substituovanou nižší alkylskupinu nebo aromatickou skupinu.

V takovém monoaminu může struktura skupiny R záviset na složení látky obsahující aktivní vodík, ve spojení se kterou se vnitřního separátoru používá. V případě, že například látka obsahující aktivní vodík zahrnuje polyetherpolyol, ve kterém je podstatný podíl opakujících se jednotek odvozen od propylenoxidu, je podstatná část skupin R s výhodou tvořena nižšími alkylskupinami, přednostně methylskupinami. Podobně, když se použije poly(ethylenoxid)polyolu, je podstatná část skupiny R s výhodou představována atomy vodíku. Přednostní monoaminy zahrnují například tri(isopropanol)amin, methyldi(isopropanol)amin, ethyldi(isopropanol)amin, fenyl-di(isopropanol)amin, triethanolamin, methyldiethanolamin a adukty amoniaku se 4 až 9 moly propylenoxidu.

Jako monoaminy jsou rovněž vhodné hydroxyalkylderiváty nebo hydroxyterminované poly(oxyalkylen)deriváty cyklických aminů, jako je například N-hydroxypropylmorfolin, N-hydroxyethylmorfolin a reakční produkty cyklických aminů, jako morfolinu se 2 až 30 moly ethylenoxidu, propylenoxidu nebo jejich směsí.

Přednostně obsahuje terciární aminosloučenina dva nebo větší počet terciárních atomů dusíku. Vhodné diaminy zahrnují diaminy obecného vzorce II a III



kde

$R^2$  představuje inertně substituovaný alkylenový zbytek nebo dvojmocný dialkylenetherový nebo polyetherový zbytek,

každý ze symbolů

$y$  představuje nezávisle číslo od 1 do 50, přednostně od 1 do 20, s výhodou od 1 do 5 a nejvýhodněji od 1 do 3,

každý ze symbolů

$m$  představuje nezávisle číslo 1 nebo 2, s výhodou 2,

každý ze symbolů

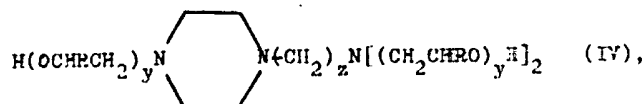
$R^3$  představuje nezávisle inertně substituovaný alkylenový zbytek a

$R$  a  $R$  mají shora uvedený význam.

Vhodnými diterciárními aminy obecného vzorce II jsou sloučeniny získané reakcí alkylendiaminu, N-hydroxyalkylalkylendiaminu nebo aminoskupinou terminovaného polyetheru s 1 až 50, přednostně 1 až 20, s výhodou 1 až 5 a nejvýhodněji 1 až 3 moly alkylenoxidu, vztaheno na aminický vodík. Jako vhodné aminoskupinou terminované polyethery, kterých lze použít jako výchozích látek, je možno uvést sloučeniny uvedené v US patentech č. 3 654 370 a 3 666 788, přednostně sloučeniny s molekulovou hmotností od 60 do 2000, s výhodou od 60 do 1000, a nejvýhodněji od 60 do 500. Jako alkylendiaminy, které jsou vhodnými výchozími látkami, je možno uvést sloučeniny s přímou nebo rozvětvenou alkylenskupinou obsahující 1 až 30, přednostně 2 až 5 a nejvýhodněji 2 až 3 atomy uhlíku. Jako alkylenoxid přichází v úvahu přednostně ethylenoxid, propylenoxid nebo butylenoxid nebo jejich směsi. Největší přednost se dává reakčnímu produktu ethylendiaminu se 4 až 12 moly propylenoxidu nebo směsi propylenoxidu a ethylenoxidu a reakčnímu produktu hydrxyethylethylendiaminu se 3 až 9 moly propylenoxidu nebo směsi propylenoxidu a ethylenoxidu.

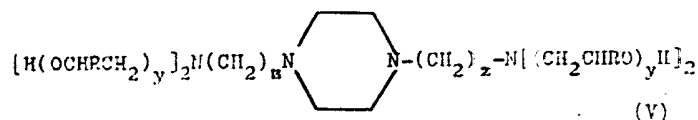
Vhodnými diaminy, které svou strukturou odpovídají obecnému vzorci III, jsou reakční produkty piperazinu se 2 až 6, s výhodou asi 2 moly a  $C_2-C_4$  alkylenoxidu, kterým je přednostně propylenoxid nebo směsi, které propylenoxid obsahují.

Jinými vhodnými terciárními aminy jsou například adukty alkylenoxidů na aminoalkylpiperaziny, jejichž strukturu lze znázornit obecným vzorcem IV



kde  $R$  má shora uvedený význam,

a  $C_2-C_4$  alkylenoxidové adukty na bis(aminoalkyl)piperazin, jejichž strukturu lze znázornit obecným vzorcem V



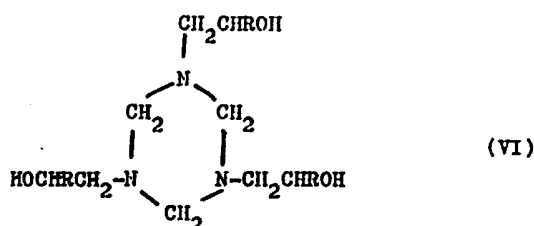
kde

R má shora uvedený význam,

z představuje číslo 1 až 10, přednostně 1 až 3 a s výhodou 2 až 3 a součet všech

čísel y představuje číslo 1 až 20;

dále N, N', N" trihydroxyalkyltriasiny obecného vzorce VI



kde

R má shora uvedený význam

a adukty poly(alkylenaminů) s 1 až 3 moly, přednostně asi s jedním molem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkylenoxidu, vztaženo na aminický vodík.

Terciární aminy s koncovými hydroxyskupinami zreagují s polyisokyanátem za vzniku polyurethanového polymeru. V těchto případech lze tedy popřípadě vnitřní separátory podle vynálezu nechat reagovat s polyisokyanátem za vzniku polyurethanu. Obvykle je však žádoucí používat jiných sloučenin s více aktivními atomy vodíku v molekule, které ve své struktuře neobsahují terciární aminoskupiny a vnitřní separátor podle vynálezu se tedy nejtypičtěji mísí s alespoň jednou takovou sloučeninou.

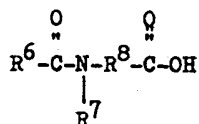
Vnitřní separační prostředek podle vynálezu vyžaduje rovněž kovovou sůl karboxylové kyseliny, amidokarboxylové kyseliny, kyseliny obsahující fosfor nebo kyseliny obsahující bor, kterážto kyselina obsahuje alespoň jednu lipofilní skupinu, jež ji činí nesmášenlivou se sloučeninou s více aktivními vodíky v molekule, v níž se vnitřního separátoru podle vynálezu používá. Použitá sůl kyseliny s výhodou obsahuje alespoň jeden polysiloxanový řetězec nebo nasycený nebo nenasycený inertně substituovaný uhlovodíkový zbytek obsahující alespoň 7 atomů uhlíku.

Jako karboxylové kyseliny, jichž lze ve formě kovových solí použít jako složky vnitřních separátorů podle vynálezu, je možno uvést nasycené nebo nenasycené alifatické nebo cykloalifatické karboxylové kyseliny nebo aromatické karboxylové kyseliny, přičemž tyto kyseliny přednostně obsahují 7 až 30 a s výhodou 10 až 18 atomů uhlíku.

Jako kyseliny přicházejí přednostně v úvahu tzv. mastné kyseliny obsahující 10 až 18 atomů uhlíku. Tyto mastné kyseliny zahrnují například kyselinu olejovou, stearovou, laurovou, palmitovou, linoleovou a ricinolejovou a jejich směsi.

Vhodné karboxylové kyseliny zahrnují amidokarboxylové kyseliny, jako jsou reakční produkty halogenidů karboxylových kyselin obsahujících 1 až 30, přednostně 2 až 18 a s výhodou 5 až 18 atomů uhlíku s aminokarboxylovými kyselinami obsahujícími 2 až 4, s výhodou 2 až 3 atomy uhlíku v molekule.

Jako obzvlášť výhodné lze z těchto aminokarboxylových kyselin uvést sloučeniny obecného vzorce

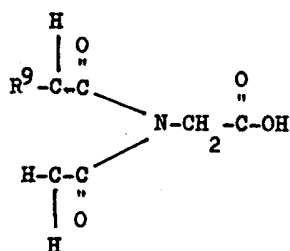


kde

- $\text{R}^6$  představuje uhlovodíkovou nebo substituovanou uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 29, s výhodou 2 až 17 atomů uhlíku,
- $\text{R}^7$  představuje vodík, alkylskupinu nebo hydroxysubstituovanou alkylskupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku a
- $\text{R}^8$  představuje dvojmocnou uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 3, s výhodou 1 atom uhlíku.

Jako příklady takových aminokarboxylových kyselin je možno uvést oleoylsarkosin, laurylsarkosin, kaprylsarkosin, oleoylglycin, oktanolglycin, oleoylhydroxyethylglycin a jejich směsi. Tyto amidokarboxylové kyseliny se mohou připravit acylací podle Schotten-Baumann, při které se nechává acylhalogenid reagovat s aminokyselinou.

Jako karboxylové kyseliny se dále hodí sloučeniny obecného vzorce



kde

- $\text{R}^9$  představuje uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku.

Vhodné látky obsahující alespoň jednu skupinu karboxylové kyseliny a siloxanové řetězce jsou uvedeny v patentu USA č. 4 076 695 J.W. Keila.

Vhodné organické látky obsahující alespoň jednu kyselou skupinu obsahující fosfor zahrnují například monostearylfosfát, cetyl-dihydrogenfosfát, monolaurylfosfát, decyl-dihydrogenfosfát, monobutylmonodecylester kyseliny fosforečné a jejich směsi.

Vhodné organické látky obsahující alespoň jednu kyselou skupinu obsahující bor zahrnují například dioktadecylester kyseliny borité, monododecylmono(fenylmethyl)-ester kyseliny borité, monododecylmonofenylester kyseliny borité, monoheptadecylmono(fenylmethyl)ester kyseliny borité, monodecylester kyseliny borité a jejich směsi.

Vhodnými kovovými solemi shora uvedených kyselin jsou soli, ve kterých je kov zvolen ze souboru zahrnujícího kovy ze skupiny IA, IB, IIA a IIB periodické tabulky prvků, hliník, chrom, molybden, železo, kobalt, nikl, cín, olovo, antimon a vizmut. S výhodou je kovem lithium, sodík, draslík, měď, hořčík, vápník, baryum, zinek, kadmium, hliník, chrom, železo, kobalt, nikl, cín, olovo, antimon nebo vizmut nebo jejich kombinace.

Ještě výhodněji je kovem lithium, měď, hořčík, vápník, baryum, zinek, kadmium, hliník, železo, kobalt, nebo nikl nebo jejich kombinace. Nejvýhodnějšími kovy jsou zinek, vápník, hořčík a nikl.

Jako příklady obzvláště vhodných kovových solí je možno uvést stearan zinečnatý, olejan zinečnatý, palmitan zinečnatý, lauran zinečnatý, stearan vápenatý, olejan vápenatý, palmitan vápenatý, lauran vápenatý, stearan hořečnatý, olejan hořečnatý, lauran hořečnatý, palmitan hořečnatý, stearan niklu, olejan niklu, palmitan niklu, lauran niklu, stearan mědi, olejan mědi, lauran mědi, palmitan mědi, stearoysarkosinát zinečnatý, oleoysarkosinát zinečnatý, palmitoysarkosinát zinečnatý, lauroylsarkosinát zinečnatý, stearoysarkosinát vápenatý, oleoysarkosinát vápenatý, palmitoysarkosinát vápenatý, lauroylsarkosinát vápenatý, stearoysarkosinát hořečnatý, oleoysarkosinát hořečnatý, palmitoysarkosinát hořečnatý, lauroylsarkosinát hořečnatý, stearoysarkosinát niklu, oleoysarkosinát niklu, palmitoysarkosinát niklu, lauroylsarkosinát niklu, stearoysarkosinát mědi, oleoysarkosinát mědi, palmitoysarkosinát mědi, lauroylsarkosinát mědi nebo jejich směsi.

Kovové soli kyselin popsané shora je možno připravit reakcí odpovídající kyseliny s vhodným množstvím sloučeniny obsahující kov, jako je hydroxid. Je-li kov v Beketovově řadě před vodíkem, může se nechat reagovat přímo s kyselinou nebo amidem kyseliny. Může se rovněž použít směsí shora uvedených solí kovů s kyselinami, které jsou obchodně dostupné,

Množství použité kovové soli musí být dostatečné k tomu, aby snižovalo odheztvarované polyurethanu, polymočoviny a podobných polymerů, připravených v přítomnosti vnitřního separátoru, ke stěně dutiny formy, ve které jsou tvarovány. Takové množství je zde označováno jako "účinné množství" kovové soli nebo vnitřního separátoru. Kovové soli se s výhodou používá v poměrně malém množství, tj. v množství od 0,25 do 20, přednostně od 0,25 do 10 a s výhodou od 0,5 do 5 % hmotnostních, vztaheno na hmotnost látky obsahující aktivní vodík, ve spojení s kterou se jí používá. Některé kovové soli jsou však při snižování adheze polymeru k formě účinnější než jiné. V důsledku toho se konkrétních kovových solí může používat i v množstvích o něco vyšších nebo nižších než jsou množství shora uvedená.

Pro usnadnění mísení vnitřního separátoru s látkou obsahující větší počet aktivních atomů vodíku v molekule a/nebo polyisokyanátem při přípravě polyurethanu, polymočoviny a podobných polymerů je často žádoucí připravovat "koncentrát". Přitom se vnitřní separátor rozpouští nebo disperguje v části látky obsahující aktivní vodík v poněkud vyšší koncentraci, než je uvedeno shora. Takový koncentrát s výhodou obsahuje 5 až 40, přednostně 10 až 40 a nejvýhodněji 10 až 25 % hmotnostních kovové soli a kompatibilizující množství terciární aminosloučeniny rozpustěné nebo dispergované ve vhodné látce obsahující aktivní vodík. Koncentrát se pak zředí přidáním látky obsahující aktivní vodík za vzniku kompozice obsahující aktivní vodík, která se hodí pro reakci s polyisokyanátem. Koncentrát může popřípadě obsahovat ještě další přísady a složky, které jsou popsány dále. Látka obsahující aktivní vodík a případné přísady a složky nemají v podstatě obsahovat primární nebo sekundární aminy nebo je mají obsahovat v množství menším než je množství zajišťující kompatibilizaci kovové soli a látky obsahující aktivní vodík.

Vzájemný poměr množství kovové soli a terciární aminosloučeniny je zvolen tak, že když se tyto látky zamísí do kompozice obsahující aktivní vodík je kovová sůl kyseliny kompatibilizována s látkou obsahující aktivní vodík působením terciární aminosloučeniny. Terciární aminosloučenina je přednostně přítomna v množství odpovídajícím 0,5 až 20, přednostně 1 až 10, s výhodou 1 až 5 násobku hmotnostního množství kovové soli, ačkoliv tento poměr poněkud závisí na molekulové hmotnosti konkrétních látek.

Obvykle se přednostně používá co nejmenšího množství terciární aminosloučeniny, poněvadž terciární amin je katalyzátorem reakcí, kterými se tvoří urethany a močoviny, jakož i určitých nadouvacích reakcí (reakcí při kterých se uvolňuje plyn pro zpěňování) a jeho přebytek způsobuje zrychlení průběhu těchto reakcí.

Vnitřní separační prostředek podle vynálezu se připravuje smísením terciární aminosloučeniny, kovové soli a případných dalších složek při teplotě nad teplotou tání všech složek. U mnoha kovových solí je nutno pro mísení terciárního aminu a kovové soli v důsledku vysoké teploty tání soli používat trochu zvýšené teploty, tj. 30 až 150 °C. Vnitřní separační prostředek podle vynálezu se samozřejmě může připravovat mísením terciárního aminu a kovové soli v přítomnosti látky obsahující aktivní vodík, polyisokyanátu nebo reakční směsi zahrnující látku obsahující aktivní vodík a polyisokyanát.

Kromě kovové soli kyseliny a terciární aminosloučeniny může vnitřní separační prostředek podle vynálezu obsahovat jako případnou složku karboxylovou kyselinu, amidokarboxylovou kyselinu, kyselinu obsahující fosfor nebo kyselinu obsahující bor, které byly popsány shora, tentokrát však ve volné formě a nikoliv ve formě kovové soli. Přimísení takových kyselin je často užitečné pro další zlepšení uvolňovacích vlastností polyurethanu, ve kterém se jich používá. Případná karboxylová kyselina, amidokarboxylová kyselina, kyselina obsahující fosfor nebo kyselina obsahující bor je s výhodou přítomna v hmotnostním množství odpovídajícím 0,1 až 2, přednostně 0,1 až 1 násobku hmotnostního množství kovové soli.

Interního separačního prostředku podle vynálezu se používá ve spojení se sloučeninou nebo směs sloučenin obsahujících větší počet aktivních atomů vodíku v molekule. Obvykle je takovou sloučeninou látka, se kterou je kovová sůl nesnášenlivá. Aktivní atomy vodíku jsou přednostně aminické, amidické, hydroxylové nebo thiolové atomy vodíku, přičemž přednostně se jedná o aminické nebo hydroxylové atomy vodíku a největší přednost se dává hydroxylovým atomům vodíku. Z látek obsahujících aktivní vodík se největší přednost dává polyolovým směsím, které v podstatě neobsahují primární nebo sekundární aminy nebo které je obsahují v množství menším než je množství způsobující kompatibilizaci látky obsahující aktivní vodík a kovové soli.

Vhodné látky obsahující aktivní vodík zahrnují polyetherpolyoly, polyesterpolyoly, polyhydroxysloučeniny obsahující fosfor, hydroxyterminované acetalové pryskyřice, hydroxyterminované aminy a polyaminy, odpovídající aminoterminované polyether- a/nebo polyesterpolyoly, tzv. polymerní nebo kopolymerní polyoly, které jsou tvořeny disperzí adičního polymeru nebo kopolymeru ve spojitě fázi látky obsahující aktivní vodík, jakož i jiné sloučeniny obsahující aktivní vodík o kterých je známo, že jsou užitečné při přípravě polyurethanů a podobných polymerů. Příklady těchto a jiných vhodných látek tohoto typu jsou uvedeny podrobněji v US patentu č. 4 394 491, zejména v odstavci 3 až 5. Vhodné kopolymerní polyoly jsou uvedeny například v patentu USA č. Re 28 118 a 4 324 491. Jak již bylo uvedeno, v úvahu přicházejí obvykle takové látky obsahující aktivní vodík, se kterými je kovová sůl nesnášenlivá.

Kromě toho je možno pro přípravu polymerů s tvrdými segmenty používat jako prodlužovačů řetězce nízkomolekulárních látek obsahujících aktivní vodík. Použití polyolů a polyaminů s nízkou ekvivalentní hmotností jako prodlužovačů řetězce je popsáno například v patentech USA č. 4 269 945 a 4 444 910.

Konkrétně použitá látka obsahující aktivní vodík nebo jejich směs závisí na vlastnostech požadovaných u polymeru, který je za jejího použití připraven. Je dobře známo, že ekvivalentní hmotnost, počet a typ funkčních skupin jsou parametry ovlivňující vlastnosti získaných polymerů. Vztah mezi strukturou látky nebo látek obsahujících aktivní vodík a vlastnostmi výsledného polymeru není podstatně ovlivněn

přítomnosti vnitřního separátoru. V důsledku toho se látek obsahujících aktivní vodík používá při výrobě polymerů podle vynálezu v podstatě obvyklým způsobem.

Při aplikaci se vnitřní separační prostředek podle vynálezu mísí s vhodnou látkou obsahující aktivní vodík. Složky separačního prostředku podle vynálezu se spolu mohou smísit před přidáním k látce obsahující aktivní vodík. Mísení se však může provádět i v přítomnosti látky obsahující aktivní vodík a může se použít také koncentrátů, které byly popsány shora.

Vnitřního separačního prostředku podle vynálezu se používá v takovém množství, aby se po reakci sloučeniny obsahující aktivní vodík s polyisokyanátem za současného trvání ve formě dosáhlo požadovaného separačního účinku.

Vhodnými polyisokyanáty jsou organické aromatické polyisokyanáty, alifatické polyisokyanáty nebo jejich směsi.

Vhodné organické aromatické polyisokyanáty, kterých je možno použít, zahrnují například jakékoliv polyisokyanáty obsahující 2 nebo více NCO skupin v molekule, jako je například 2,4-toluendiisokyanát, 2,6-toluendiisokyanát, p,p'-difenylmethandiisokyanát, p-fenylendiisokyanát, naftalendiisokyanát, polymethylpolyfenylisokyanáty, nebo jejich směsi.

Jako organické aromatické a/nebo alifatické polyisokyanáty jsou rovněž vhodné předpolymery obsahující isokyanátové skupiny připravené z takových polyisokyanátů a sloučenin obsahujících 2 nebo více aktivních atomů vodíku a dále též polyisokyanáty a/nebo jejich předpolymery, které jsou modifikovány tak, že obsahují uretonimínové nebo karbodiimidové vazby.

Vhodné organické alifatické polyisokyanáty zahrnují kromě hydrogenovaných derivátů shora uvedených organických aromatických polyisokyanátů, 1,6-hexamethylen-diisokyanát, isoforondiisokyanát, 1,4-cyklohexyldiisokyanát, 1,4-bisisokyanátomethylcyklohexan nebo jejich směsi.

Rovněž vhodné jsou odpovídající polyisothiokyanáty.

Polymery je možno připravovat buď v přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru. Polymery připravené z méně výhodných látek obsahujících aktivní vodík na bázi aminů vždycky nevyžadují katalyzátor, i když se katalyzátorů může použít, je-li to žádoucí. Naproti tomu polymery připravené z polyolů, které neobsahují dusíkaté atomy, se obvykle připravují v přítomnosti katalyzátoru. Samotná terciární aminosloučenina může být postačujícím katalyzátorem polymerační reakce.

Vhodné katalyzátory, kterých lze k přípravě polymerů použít, zahrnují například organokovové sloučeniny, terciární aminy, alkoxidy alkalických kovů nebo jejich směsi.

Vhodnými organokovovými katalyzátory jsou například organokovové sloučeniny cínu, zinku, olova, rtuti, kadmia, vizmutu, antimonu, železa, manganu, kobaltu, mědi nebo vanadu jako jsou například kovové soli karboxylových kyselin obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku, jako je například oktoát cínatý, dimethylcindilaurát, dibutylcindilaurát, dibutylcindiacetát, acetylacetonát železitý, oktoát olovnatý, oleát olovnatý, fenylmerkuriopropionát, naftenát olovnatý, naftenát manganatý, naftenát mědi, vanadylnaftenát, oktoát kobaltnatý, acetát kobaltnatý, oleát měďnatý, oxid vanadičný nebo jejich směsi.

Vhodnými aminovými katalyzátory jsou například triethyldiamin, triethylamin, tetramethylbutandiamin, N,N-dimethylethanolamin, N-ethylmorfolin, bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N-methylmorfolin, N-ethylpiperidin, 1,3-bis-(dimethylamino)-2-propanol, N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin, nebo jejich směsi.

Vhodnými alkoxidy alkalických kovů, kterých je možno použít jako katalyzátorů pro tvorbu urethanů, jsou například ethoxid sodný, ethoxid draselný, propoxid sodný, propoxid draselný, butoxid sodný, butoxid draselný, ethoxid lithný, propoxid lithný, butoxid lithný, soli alkalických kovů s polyoly, jako jsou látky popsané v US patentu č. 3 728 308 nebo jejich směsi.

Katalyzátory tvorby urethanů jsou přednostně v kapalně formě, ale jsou-li to látky tuhé při teplotě aplikace, mohou se rozpustit ve vhodné kapalině, jako například dipropylenglykolu nebo se mohou rozpustit nebo dispergovat v jedné ze složek.

Případných katalyzátorů se může používat v množstvích od 0,001 do 2, přednostně od 0,01 do 1 dílu hmotnostního na 100 hmotnostních dílů látky obsahující více aktivních atomů vodíku v molekule, v závislosti na aktivitě katalyzátoru. Velmi slabých katalyzátorů by snad bylo možno použít i v množstvích nad 6 dílů na 100 dílů látky obsahující více aktivních atomů vodíku.

Je-li to žádoucí, mohou se polyurethany modifikovat tak, aby obsahovaly isokyanuratové nebo isothiokyanuratové skupiny. Přitom se používá poměrně vysokých hodnot poměru NCO nebo NCS skupin k aktivním atomům vodíku, například nad 1,5 : 1 přednostně nad 2 : 1 a/nebo se používá katalyzátoru trimerizace. Jako vhodné trimerizační katalyzátory, kterých lze k tomuto účelu použít, je možno uvést sloučeniny typu "zwitteriontů" popsané Krestou a Shenem v US patentu č. 4 111 914 a terciární aminy, soli alkalických kovů s nižšími alkanovými kyselinami nebo jejich směsi, které jsou uvedeny v US patentu č. 4 126 741 (Carleton a další).

Zwitterionty mohou rovněž působit jako katalyzátory polykondenzace, při které vznikají urethanové vazby.

Hustotu vyrobených polymerů je možno popřípadě snížit zavedením nadouvadla do směsi. Vhodná nadouvadla jsou podrobně popsána v US č. 4 125 487 a US č. 3 753 933. Obzvláště vhodnými nadouvadly jsou například voda, nadouvadla typu azosloučenin a nízkovroucí halogenované uhlovodíky, jako je methylenchlorid a trichlormonofluormethan.

Další vhodnou metodou pro snižování hustoty je napěňování, které se provádí zaváděním inertního plynu do směsi urethanu nebo jiných polymerotvorných složek. Vhodnými inertními plyny jsou například dusík, kyslík, vzduch, oxid uhličitý, xenon, helium nebo jejich směsi.

Je-li to žádoucí, může se používat činidel pro regulaci velikosti buněk, zvláště v tom případě, že se připravují pěny nebo mikrocelulární produkty se sníženou hustotou. Použití takových činidel pro regulaci buněčné struktury zvyšuje rovněž lakovatelnost polyurethanů. Jako neomezující příklady regulátorů buněčné struktury, kterých je možno použít, lze uvést povrchově aktivní látky, jako například DC-193, DC-195, DC-197, DCF1-1630, DC-5043 a DC-198 obchodně dostupné od firmy Dow Corning Corp., SF-1034, PFA-1635, PFA-1700 a PFA-1660 obchodně dostupné od firmy General Electric Co., L-520, L-5320, L-5309, L-5307 a L-5340 obchodně dostupné od firmy Union Carbide Corp., a B-1048, B-8610, B-8612, B-8404 a B-8407 obchodně dostupné od firmy T. H. Goldschmidt, AG., nebo jejich směsi.

Polyurethany a jiné polymerní produkty popřípadě dále mohou obsahovat barvicí přísady, retardéry hoření, plniva nebo modifikátory.

Složky, které spolu reagují za vzniku polymerních produktů, je možno tvarovat na užitečné předměty tak, že se reaktivní směs uvede do forem, které jsou schopny vydržet exotermii polymerující hmoty a které jsou nereaktivní a nerozpustné ve styku s kapalnou reaktivní směsí. Obzvláště vhodné formy jsou formy vyrobené z kovu, například hliníku, mědi, mosazi nebo oceli. V některých případech se může použít

nekovových forem, jako například forem vyrobených z polyethylenu, polypropylenu, polyethylentereftalátu nebo silikonových elastomerů nebo epoxidových kompozitů. Tento vynález je užitečný při jakékoliv metodě, kterou se připravuje tvarovaný polyurethan, polymočovina nebo podobný polymer.

I když je možno použít forem s neupraveným povrchem kovu, často je vhodné na počátku výroby tvarovaných předmětů podle vynálezu ošetřit formu vnějším separátorem, jako mýdlem nebo voskem. Vnější separátor se obvykle aplikuje na formu před prvním tvářením a někdy též po vyrobení prvního nebo prvních dvou tvarovaných předmětů. Po vyrobení prvního tvarovaného předmětu nebo prvního páru tvarovaných předmětů může být zapotřebí aplikovat vnější separátor periodicky vždy po asi 10 až 100 tvářecích cyklech. V mnoha případech se však dosahuje za použití kompozice podle vynálezu uspokojivého uvolnění i v tom případě, že se nepoužívá žádného vnějšího separátoru. Naproti tomu, když se vnitřního separátoru podle vynálezu nepoužije, je nutno provádět ošetření vnějším separátorem po každém tvářecím cyklu.

Vnitřní separátory podle vynálezu se sice hodí pro všechny postupy tváření polyurethanů, ale obzvláště se hodí pro tzv. reakční vstřikování (reaction injection molding, zkratka RIM).

Obzvláště vhodnými metodami reakčního vstřikování jsou metody zveřejněné v příspěvku "THE BAYFLEX 110 SERIES-THE NEW GENERATION OF RIM MATERIALS", W. A. Ludwico a R. P. Taylor, přednesené na konferenci Society of Automotive Engineers Passenger Car Meeting, Detroit, Michigan, 26. až 30. září 1977; v příspěvku "THE PROPERTIES OF HIGH MODULUS RIM URETHANES", R. M. Gerkin a F. E. Critchfield, přednesené na téže konferenci, v britském patentu číslo 1 534 258 o názvu "PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ELASTOMERIC POLYURETHANE-POLYUREA MOULDED PRODUCTS HAVING A COMPACT SURFACE SKIN" a v knize F. Melvin Sweeneyho o názvu INTRODUCTION TO REACTION INJECTION MOLDING, Technomics, Inc., 1979.

Při vstřikování poměrně rychle se vytvrzujících směsí do masivních kovových forem bývá zapotřebí pro dosažení dobrých povrchových vlastností výstřiku formy předehřívát na určitou teplotu, aby se zabránilo odvedení polymeračního tepla z reakční hmoty a tím, aby nedošlo k nevhodnému odložení doby, během které se u dané formulace očekává ztuhnutí. Naproti tomu tenkostěnné formy budou vykazovat v případě výstřiků s poměrně širokým průřezem minimální odvádění tepla (heat sink) a v takovém případě je nebude nutno předehřívát.

Po dostatečném vytvrzení polymeru zajišťujícím rozměrovou stálost výrobku se výrobek vyjme z formy. Síla a/nebo čas potřebný pro vyjmutí výrobku z formy je nižší než v tom případě, že se nepoužije žádného vnitřního separátoru. Forma kromě toho obvykle nevyžaduje žádné ošetření před následujícím tvářecím cyklem. Jak již bylo uvedeno, v některých případech, bývá při zahajování tváření nutno ošetřit formu vnějším separačním prostředkem před prvním nebo před prvními několika tvářecími cykly.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádaném směru neomezují. Všechny díly a procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

## Příklad I

Kompozice I a II obsahující aktivní vodík se připraví smísením složek uvedených v tabulce I.

T a b u l k a I

|                               | Kompozice I   | Kompozice II  |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| Polyol A <sup>1</sup>         | 45 dílů hmot. | 45 dílů hmot. |
| Diethylenglykol               | 5 "           | 5 "           |
| Triethylenglykol              | 5 "           | 5 "           |
| Dibromneopentylglykol         | 35 "          | 35 "          |
| UL-24 <sup>2</sup>            | 0,03 "        | 0,03 "        |
| UL-28 <sup>3</sup>            | 0,03 "        | 0,03 "        |
| Terciární amin A <sup>4</sup> | 25 "          | -             |
| Terciární amin B <sup>5</sup> | -             | 25 "          |
| Stearát zinečnatý             | 6,5 "         | 6,5 "         |

<sup>1</sup> Triol připravený reakcí glycerolu jako startéru se směsí

92/8 propylenoxid (PO)/ethylenoxid (EO), za vzniku polymeru s molekulovou hmotností 3000.

<sup>2</sup> Merkaptocínový katalyzátor, výrobek firmy Witco Chemical Corp.

<sup>3</sup> Dimethylcindilaurát katalyzátor dostupný od firmy Witco Chemical Corp.

<sup>4</sup> Aminoethylethanolaminem iniciovaný poly(propylenoxid) o molekulové hmotnosti 278.

<sup>5</sup> Polyol připravený kondenzací ethylendiaminu s 5,5 molu propylenoxidu za vzniku polymeru s ekvivalentní hmotností 89.

Jak v kompozici I, tak v kompozici II se stearát zinečnatý rozpustí v přítomnosti terciárního aminu, ale nikoliv v jeho nepřítomnosti.

Kompozice I a II se nechají při číslu 103 reagovat s polymerním polyisokyanátem obchodně dostupným pod označením "Rubinate M" od firmy Rubicon Chemicals Inc. v tvářecí jednotce pro reakční vstřikování Accuratio VR HT-60 za vzniku tvářených destiček o rozměrech 254 x 254 x 3 mm. Na vstřikovací formu se aplikuje základní voskový povlak (Chemtrend KCT 200L). Počet následných tvářecích cyklů, při kterých dojde k uvolnění předmětu od stěn formy při jeho vyjímání, je uveden v následující tabulce II. V tabulce II je kromě toho uvedena hustota, pevnost v ohybu, modul pružnosti v ohybu, pevnost v tahu a tvarová stálost za tepla (při 455 kPa a 1,82 MPa) výsledných výlisků.

T a b u l k a II

|                                                 | Kompozice I | Kompozice II |
|-------------------------------------------------|-------------|--------------|
| hustota kg/m <sup>3</sup>                       | 1 180       | 1 190        |
| pevnost v ohybu <sup>1</sup> (MPa)              | 71,4        | 78,9         |
| modul pružnosti v ohybu <sup>1</sup> (GPa)      | 2,034       | 2,072        |
| pevnost v tahu <sup>2</sup> (MPa)               | 40,0        | 44,8         |
| tvarová stálost za tepla <sup>3</sup> (455 kPa) | 115 °C      | 104 °C       |
| 1,82 MPa                                        | 90 °C       | 71 °C        |
| počet následných uvolnění <sup>4</sup>          | >15         | >15          |

- <sup>1</sup> ASTM D-790
- <sup>2</sup> ASTM D-638
- <sup>3</sup> ASTM D-648
- <sup>4</sup> Test skončil po 15 následných uvolnění z formy.

Jak je zřejmé z dat uvedených v tabulce II, zavedení vnitřního separátoru podle vynálezu do kompozice obsahující aktivní vodík dodává tvářeným polyurethanovým výrobkům, které jsou z ní vyrobeny výborné vlastnosti při uvolňování z formy a dobré fyzikální vlastnosti.

#### Příklad 2

Kompozice obsahující aktivní vodík III až V se připraví smísením složek uvedených v tabulce III.

T a b u l k a III

|                                    | Kompozice III | Kompozice IV | Kompozice V |
|------------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| Polyol A <sup>1</sup>              | 45            | 45           | 45          |
| Ethoxylovaný glycerol <sup>2</sup> | 50            | --           | --          |
| Polyol B <sup>3</sup>              | --            | 50           | --          |
| Trimethylolpropan                  | --            | --           | 50          |
| Diethylenglykol                    | 10            | 10           | 10          |
| Dibromneopentylglykol              | 35            | 35           | 35          |
| Retardér hoření <sup>4</sup>       | 10            | 10           | 10          |
| Stearan zinečnatý                  | 5             | 5            | 5           |
| Terciární amin A                   | 5             | 5            | 5           |
| UL-24 <sup>5</sup>                 | 0,03          | 0,03         | 0,03        |
| UL-28 <sup>6</sup>                 | 0,03          | 0,03         | 0,03        |

- <sup>1</sup> Triol připravený reakcí glycerolového iniciátoru se směsí 92/8 propylenoxid (PO)/ethylenoxid (EO) za vzniku polymeru o molekulové hmotnosti 3000.
- <sup>2</sup> Triol s molekulovou hmotností 345.
- <sup>3</sup> Glycerolem iniciovaný polypropylenoxid o molekulové hmotnosti 255.
- <sup>4</sup> Fryol PCF, chlorovaný ester kyseliny fosforečné, výrobek firmy Stauffer Chemical.
- <sup>5</sup> Mercaptocínový katalyzátor, výrobek firmy Witco Chemical Corp.
- <sup>6</sup> Dimethylcindilaurát, katalyzátor dostupný od firmy Witco Chemical Corp.

Každá z kompozic II až V se nechá reagovat s polymerním polyisokyanátem a tváří se za podmínek popsanych v příkladu 1. Počet následných tvarovacích cyklů s uvolněním a různé fyzikální vlastnosti výlisků jsou uvedeny v následující tabulce IV.

T a b u l k a IV

|                                                               | Kompozice III | Kompozice IV | Kompozice V |
|---------------------------------------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| Hustota ( $\text{kg/m}^3$ )                                   | 1 200         | 1 150        | 1 150       |
| Pevnost v ohybu (MPa)                                         | neurčována    | 84,1         | 120,7       |
| Modul pružnosti v ohybu <sup>1</sup> (GPa)                    | 1,379         | 1,965        | 3,310       |
| Pevnost v tahu <sup>2</sup> (MPa)                             | neurčována    | neurčována   | 64,1        |
| Tvarová stálost za tepla <sup>3</sup><br>(1,82MPa)            | 93 °C         | neurčována   | 104 °C      |
| Rázová houževnatost <sup>4</sup> ( $\text{m}\cdot\text{kg}$ ) | 0,35          | 0,29         | 0,46        |
| Počet následných uvolnění z formy <sup>5</sup>                | > 10          | > 10         | 50          |

<sup>1</sup> ASTM D-790<sup>2</sup> ASTM D-638<sup>3</sup> ASTM D-648<sup>4</sup> ASTM D-2794

<sup>5</sup> Symbol > označuje, že test byl skončen po provedení uvedeného počtu uvolnění, při nichž došlo k uvolnění všech částí výlisků od formy.

Z každé z kompozic III až V se získá polyurethanový výrobek s vynikajícími fyzikálními vlastnostmi, který se dobře uvolňuje od formy.

## Příklad 3

Připraví se různé kompozice obsahující aktivní vodík, které mají složení obdobné jako kompozice I z příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se stearan zinečnatý nahradí jinými solemi mastných kyselin uvedenými v tabulce V. Ve všech případech se sůl mastné kyseliny rozpouští v polyolu obsahujícím terciární amin s výjimkou kompozice obsahující stearan lithný, v kterémžto případě vznikla stabilní disperze soli v polyolu.

Pro zjištění účinku separačního prostředku na reaktivitu kompozice obsahující aktivní vodík se každá kompozice mísí s polymerním polyisokyanátem popsaným v příkladu 1 při čísle 103 a ručně se nalije do hliníkové formy o rozměrech 305 x 305 x 6 mm. V následující tabulce V je uvedena doba, za kterou dojde k želatinaci směsi. Všechny tvářené polymery se z formy snadno uvolňují a uvolnění lze opakovat.

T a b u l k a V

| Kompozice číslo | Kovová sůl         | želatinační doba (s) |
|-----------------|--------------------|----------------------|
| I               | Stearát zinečnatý  | 14,5                 |
| VI              | Dilaurát zinečnatý | 13,0                 |
| VII             | Stearát vápenatý   | 15,0                 |
| VIII            | Stearát kadmnatý   | 15,0                 |
| IX              | Stearát lithný     | 26                   |

Shora uvedené výsledky ukazují, že za použití vnitřních separačních prostředků podle vynálezu je možno se vyhnout nepříjemně vysokým reakčním rychlostem.

## Příklad 4

Z následujících složek se vyrobí kompozice I obsahující aktivní vodík:

| Složka                | díly hmotnostní |
|-----------------------|-----------------|
| Polyol C <sup>1</sup> | 94              |
| Ethylenglykol         | 5               |
| Diethylenglykol       | 1               |
| Triisopropanolamin    | 10              |
| Laurát zinečnatý      | 2               |

<sup>1</sup> Glycerolem iniciovaný primární poly(propylenoxid)triol s chráněnými hydroxyskupinami o molekulové hmotnosti 6000.

Kompozice obsahující aktivní vodík se připraví smísením aminu a laurenu zinečnatého při teplotě 80 až 110 °C, načež se směs smísí při teplotě místnosti se zbývajících složkami. Vznikne homogenní směs.

## Příklad 5

K 93 dílům polyolu D (glycerolem iniciovaný primární polypropylenoxid s chráněnými hydroxyskupinami o molekulové hmotnosti 4900) se přidá 7 dílů terciárního aminu A. Směs se za míchání zahřeje na teplotu od 80 do 100 °C a přidají se 3 díly dilaaurátu zinečnatého. Směs se míchá až do dosažení homogenity a pak se ochladí. Ke směsi se přidá 5 dílů 15% disperze sazí v polyolu D, 4 díly ethylenglykolu, 2 díly polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 2000, 0,65 dílu 33% katalytického roztoku triethylendiaminu v glykolovém nosiči a 15 dílů nadouvadla, kterým je freon 11 (trichlorfluormethan).

Ke 100 dílům shora uvedené směsi se přidá 35,2 dílu polyisokyanátu Mondur E-448, dostupného od firmy Mobay Chemical Corporation. Směs se intenzivně míchá po dobu 2 až 3 sekund a rozprostře se do hliníkové formy s neupraveným povrchem o rozměrech 305 x 305 x 13 mm, která je předehřáta na teplotu 43 až 49 °C. Reakční směs se ve formě 3 minuty zahřívá na 51,7 °C a pak se z formy vyjme. Vytvářený polymer se z formy rychle a snadno vyjme. Předmět má mikrobuněčnou strukturu s integrální povrchovou vrstvou o tloušťce 4,8 mm.

## Příklad 6

K 95 dílům hmotnostním polyolu E (glycerolem iniciovaný primární polypropylenoxid s blokovanými hydroxyskupinami o molekulové hmotnosti 4850) se přidá 6 dílů terciárního aminu C (reakční produkt aminoethylpiperazinu se 6 moly propylenoxidu). Směs se zahřeje na 80 °C a vmíchají se do ní 3 díly lauranu zinečnatého. Po získání homogenní disperze se směs ochladí a přidá se k ní 20 dílů styren/akrylonitrilové polymerní disperze v polyetherpolyolu, 2,5 dílu vody a 0,5 dílu triethylendiaminového roztoku (aminový katalyzátor).

Reakcí alikvotních dílů výsledné kompozice obsahující aktivní vodík s polyisokyanátem PAPI 901 (polymethylenpolyfenylenisokyanát dostupný od firmy Upjohn Polymer Chemicals Division) při čísle 98 se vyrobí několik tvářených výrobků o rozměrech 305 x 305 x 25 mm. Reakce se provádějí v hliníkové formě s neošetřeným povrchem 4 minuty při 43 °C. Všechny výrobky se snadno odformují a mají dobré fyzikální vlastnosti.

## Příklad 7

Z následujících složek se vyrobí kompozice obsahující aktivní vodík:

| Složka                               | Díly hmotnostní |
|--------------------------------------|-----------------|
| Polyol D                             | 100             |
| Terciární amin C                     | 8               |
| Laurát zinečnatý                     | 4               |
| Ethylenglykol                        | 4               |
| Freon 11 (trichlorfluormethan)       | 15              |
| Katalytický roztok triethylendiaminu | 0,15            |

Smísí se polyol D a terciární amin C, směs se zahřeje na 80 °C, do směsi se vmíchá lauran zinečnatý a směs se míchá až do dosažení homogenní disperze. Pak se vmíchají zbývající složky. Postupně se nechávají reagovat příslušné části kompozice obsahující aktivní vodík s polyisokyanátem Mondur E-448 při čísle 100 v hliníkové formě s neošetřeným povrchem po dobu 4 minut při 43 °C. Tvářené předměty se snadno odformují.

## Příklad 8

Kompozice obsahující aktivní vodík se připraví mísením 30 dílů terciárního aminu A, 35 dílů dibromneopentylglykolu a 2 dílů dilaurátu zinečnatého při asi 95 °C pod dusíkovou atmosférou až do vzniku roztoku. Rostok se ochladí na 65 °C a přidá se 45 dílů polyolu E, 10 dílů diethylenglykolu a 20 dílů neutrálního fosforového polyolu. Vznikne stabilní směs. Přidá se 1 díl povrchové aktivní látky a 4 díly polyolu terminovaného aminem o molekulové hmotnosti asi 400, aby se vyrobenému tvářenému předmětu dodala pevnost v surovém stavu.

Výsledná kompozice obsahující aktivní vodík se tváří reakčním vstřikováním pomocí vstřikovacího lisu Accuratio VR HT-60 při čísle 1,03 za použití Rubinate M, jako polyisokyanátu. Teplota formy je v rozmezí od 57 do 66 °C. Tvářecí doba je 2 minuty. Používá se formy o rozměrech 3 x 254 x 254 mm. Po snadném odformování 13 po sobě následujících výlisků se zkouška přeručí. Všechny výlisky mají dobré fyzikální vlastnosti.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vnitřní separační prostředek pro tváření polyurethanů a/nebo polymočovin a podobných polymerů, obsahující

a) kovovou sůl karboxylové kyseliny, amidokarboxylové kyseliny, kyseliny obsahující fosfor nebo kyseliny obsahující bor, přičemž

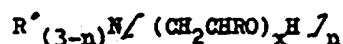
1) kyselina obsahuje alespoň jednu lipofilní skupinu, která jí dodává nesnášenlivost s látkou obsahující více reaktivních atomů vodíku a

2) kov je zvolen ze souboru zahrnujícího kovy ze skupiny IA, IB, IIA a IIB periodické tabulky prvků, hliník, chrom, molybden, železo, kobalt, nikl, cín, olovo, antimon a vismut a

b) kompatibilizující množství sloučeniny obsahující aminoskupinu, vyznačující se tím, že sloučeninou obsahující aminoskupinu je terciární aminosloučenina obsahující alespoň jeden terciární atom dusíku, přičemž k terciárnímu atomu dusíku je

připojena jedna nebo více hydroxyterminovaných poly(oxyalkylenových) nebo alkanolových skupin.

2. Vnitřní separační prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že terciární aminosloučenina zahrnuje monoamin obecného vzorce



kde

x představuje číslo od 1 do 5,

n představuje číslo 2 nebo 3,

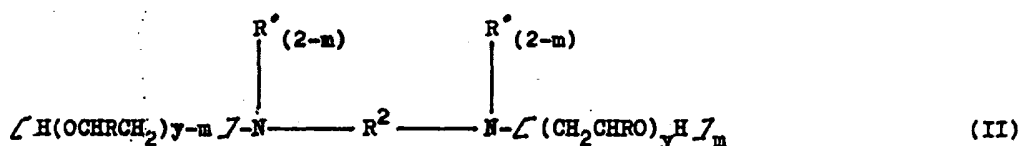
každý ze symbolů

R nezávisle představuje vodík, halogen nebo inertně substituovanou nižší alkylskupinu a

R' představuje inertně substituovanou nižší alkylskupinu nebo aromatickou skupinu.

3. Vnitřní separační prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že terciární aminosloučenina je triethanolamin, alkyl-diethanolamin, alkyl-di(isopropanol)amin nebo tri(isopropanol)amin.

4. Vnitřní separační prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že terciární aminosloučenina zahrnuje diamin obecného vzorce II



kde

každý ze symbolů

R' nezávisle představuje inertně substituovanou nižší alkylskupinu nebo aromatickou skupinu,

každý ze symbolů

a představuje nezávisle číslo 1 až 50,

R<sup>2</sup> představuje inertně substituovaný alkylenový zbytek nebo dvojmočný dialkylenetherový nebo polyetherový zbytek a

každý ze symbolů

m představuje nezávisle číslo 1 nebo 2.

5. Vnitřní separační prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že terciární aminosloučeninou je reakční produkt alkylendiaminu, N-hydroxyalkylalkylendiaminu nebo aminem terminovaného polyetheru s 1 až 50 moly alkylenuoxidu vztaženo na aminický vodík.

6. Vnitřní separační prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že terciární aminosloučenina je reakčním produktem ethylendiaminu nebo hydroxyethylethylendiaminu a 1 až 3 moly propylenoxidu nebo směsí propylenoxidu a ethylenoxidu, počítáno na ekvivalent aminického vodíku.

7. Vnitřní separační prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že terciérní amin zahrnuje reakční produkt aminoalkylpiperazinu nebo bis(aminoalkyl)piperazinu s 1 až 20 moly  $C_2-C_4$  alkyleneoxidu počítáno na mol aminoalkylpiperazinu nebo bis(aminoalkyl)piperazinu).