

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

K I V O N A T

Alacsony monomertartalmú, nyomásra tapadó poliuretán vegyület

A találmány tárgya poliuretán vegyület, amely két komponens, A és B reagáltatásával hozható létre, ahol

- a) A-komponensként legalább egy, A1 poliuretán-prepolimer alkalmazunk, amely egy poliol-komponensnek legalább két, legalább difunkcionális, különböző izocianáttal történő átalakításával állítható elő, és
- b) B-komponensként egy legalább difunkcionális keményítőt alkalmazunk, amely molekulánként legalább két, az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezik,

ahol az izocianát-csoportoknak az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoportokhoz viszonyított aránya nagyobb, mint 0,75 és kisebb, mint 1,15.

A találmány a fenti poliuretán vegyület előállítására és újralezárható csomagolásoknál ragasztóként történő alkalmazására is vonatkozik.

Hath.

1786/02

73.692/SZE

S. B. G. & K.
Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

10177

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Alacsony monomertartalmú, nyomásra tapadó poliuretán vegyület

A találmány alacsony monomertartalmú, nyomásra tapadó poliuretán vegyületre, annak előállítási eljárására és ragasztóanyagként való alkalmazására vonatkozik.

Az élelmiszerek egyszerűbb felhasználása és adagolása érdekében azok gyakran adagolt formában kerülnek a kereskedelembe. Ilyen módon csomagolnak például felvágottat, sajtot, valamint kész salátákat, melyek tehát a csomagolásban már adagolt formában vannak. A fogyasztónak csupán a csomagolást kell kinyitnia, a kívánt mennyiséget kivenni és végül a megmaradt élelmiszert a végleges elfogyasztásig tárolni. Problemátikus azonban, hogy egy ilyen csomagolás újra lezárása gyakran nem lehetséges. Ennek következtében a csomagolásban maradó élelmiszer a tárolás alatt kiszárad, nemkívánatos lesz, és elveszíti tipikus ízét.

Léteznek azonban olyan csomagolási formák, melyeknél a tető mechanikusan egy körbefutó perembe bepattintva újrazárható. Az ilyen csomagolásoknak azonban az a hátránya, hogy általában nagyobb a helyigényük, ez pedig a kereskedelem helytakarékos csomagolási igényét nem tudja számításba venni.

Léteznek továbbá olyan csomagolások, melyek tetejét az alátéttel egy ragasztóanyaggal összekötik. Az ilyen csomagolásoknak gyakran az a hátránya, hogy már egyszeri kinyitás után is a tapadó-ragasztó tulajdonságok hiánya miatt a ragasztás visszazárása nem lehetséges.

A legtöbb ragasztóanyag továbbá olvadt állapotban kerül

felvitelre. Az eddig ismert és adott esetben az ilyen csomagoló-
sokhoz alkalmas ragasztóanyagok olvadási hőmérséklete azonban
rendszerint olyan magas, hogy az alacsony olvadási és lágyulási
ponttal rendelkező csomagolóanyagok azokkal nem ragaszthatók.
Ebből következik, hogy szűkül a kiválasztható csomagolóanyagok
száma, ami a megfelelő gyártók és csomagoló üzemek működésének
nem kívánatos korlátozását jelenti. Az ilyen ragasztóanyagokkal
szemben fennáll továbbá az a követelmény, hogy azokból ne kerül-
jenek át káros anyagok a csomagolt áruba, azaz a ragasztóban lé-
vő, káros vegyületekkel az áru ne szennyeződjön.

Régóta ismertek az izocianát-végcsoportú poliuretán-
prepolimerek. Ezek megfelelő keményítő anyagokkal - legtöbbször
polifunkcionális alkoholokkal - egyszerű módon lánchosszabbítás-
sal vagy hálósítással nagymolekulájú anyagokká alakíthatók.

Ahhoz, hogy a láncvégeken izocianát-csoportokat tartalmazó
poliuretán-prepolimereket kapjunk, a szokásos, polifunkcionális
alkoholokat feleslegben vett poliizocianátokkal, rendszerint
leginkább túlnyomóan diizocianátokkal kell reakcióba hozni. Eb-
ben a reakcióban a molekulatömeg legalább megközelítőleg az OH-
csoportok izocianát-csoportokhoz viszonyított arányán keresztül
irányítható. Amíg az OH-csoportoknak az izocianát-csoportokhoz
való 1 : 1 vagy közel 1 : 1 aránya esetén, gyakran kemény, adott
esetben sprőd, nagy molekulatömegű molekulák képződnek, addig
például körülbelül 2 : 1 arány esetében diizocianát alkalmazása-
kor statisztikai átlagban minden OH-csoport-hoz egy diizocianát-
molekulát kapcsolunk úgy, hogy a reakció lefolyásakor ideális
esetben nem következik be sem oligomerképződés, sem lánchosszab-

bodás.

A gyakorlatban az ilyen lánchosszabbodási reakciókat mindenestre nem lehet megakadályozni, ami ahhoz vezet, hogy az átalakulás végén, függetlenül a reakcióidőtől, a feleslegben alkalmazott komponensek bizonyos mennyisége megmarad. Amennyiben többlet-komponensként példaképpen diizocianátot alkalmazunk, akkor e komponensek általában nem jelentéktelen része marad a fentiekben vázoltak alapján a reakciókeverékben.

Különösen zavaró hatású az ilyen anyagtartalom, amennyiben könnyen illó diizocianátról van szó. E diizocianátok gőzei gyakran egészségkárosítóak, és az ilyen illékony diizocianát-tartalmú termékek felhasználása a felhasználó részéről a terméket feldolgozó személyek védelmében a belélegzett levegő tisztítására irányuló, költséges intézkedéseket igényel.

Mivel a védelemre és tisztításra irányuló intézkedések általában magas pénzügyi beruházásokkal vagy költségekkel járnak, a felhasználó részéről fennáll az igény olyan termékek iránt, amelyek - a felhasznált izocianáttól függően - lehetőség szerint alacsony illékony diizocianát-tartalommal rendelkeznek.

„Illékony” alatt a jelen szövegben olyan anyagokat értünk, melyek körülbelül 30°C-on több, mint körülbelül 0,0007 Hgmm gőznyomással rendelkeznek, vagy forráspontjuk alacsonyabb, mint körülbelül 190°C (70 mPa).

Amennyiben illékony diizocianátok helyett nehezen illó diizocianátokat alkalmazunk, különösképpen a széleskörben elterjedt biciklikus diizocianátokat, pl. difenil-metán-diizocianátokat, úgy általában olyan poliuretán-kötőanyagokat kapunk,

amelyek viszkozitása az egyszerű feldolgozási módszerekben használatos területeken kívül esik. Ezekben az esetekben a poliuretán-prepolimerek viszkozitása megfelelő oldószer hozzáadásával csökkenhető, ami azonban a legtöbbször kívánatos oldószer szabadon megválasztásának ellentmond. A viszkozitás csökkentésének további lehetősége az oldószer elkerülése mellett a monomer poliizocianát feleslegben történő hozzáadása, amely egy későbbi kikeményítő eljárással (keményítőanyag hozzáadásával vagy nedvesítéssel történő keményítéssel) együtt a rétegfelhordásba vagy felragasztásba beépíthető (reaktív hígító).

Míg a poliuretán-prepolimerek viszkozitása ily módon ténylegesen csökken, a reaktív hígító hiányos átalakulása gyakran a ragasztás illetve rétegbevonás szabad, monomer poliizocianát-tartalmához vezet, ami például a rétegfelhordáson vagy a ragasztáson belül található, vagy részben a bevont vagy ragasztott anyagokba is „bevándorolhat”. A rétegfelhordás vagy ragasztás ilyen részeit szakmai körökben gyakran nevezik „migrátumoknak”. Nedvességgel történő érintkezésük folytán a migrátumok izocianát-csoportjai aminocsoportokká alakulnak. Az így keletkező aromás aminok gyaníthatóan rákkeltő hatásúak. Különösen a csomagolás területén, kiváltképp az élelmiszer-csomagolásoknál az ilyen migrátumok nem kívánatosak.

A DE-A 34 01 129 közrebocsátási iratban vegyes poliuretán-prepolimer előállítását ismertetik, ahol a többfunkcionális alkoholokat először egy aszimmetrikus diizocianát gyorsan reagáló izocianát-csoportjaival a lassabban reagáló csoportok megtartása közben átalakítják, és az így-kapott terméket ezután egy szim-

metrikus diizocianáttal kapcsolják össze, melynek hasonlóan reaktív izocianát-csoportjai ismét gyorsabban reagálnak, mint az elsőként említett többfunkcionális izocianát-vegyület lassan reagáló csoportjai. A leírt poliuretán-prepolimerek magas viszkozitással rendelkeznek és ezáltal magas feldolgozási hőmérsékletet igényelnek, ami alkalmazásukat csak olyan körülmények között teszi lehetővé, ha a magas feldolgozási hőmérséklet megengedett.

Az ilyen magas viszkozitású poliuretán-prepolimerek azonban magas feldolgozási hőmérsékletük miatt a ragasztandó anyag jellege szempontjából korlátozott választékot tesznek lehetővé. A ragasztóanyaggal laminált kötőanyagoknál olvadó ragasztóanyagok felvitelekor túl magas hőmérséklet esetén gyakran delaminációs jelenségek vagy alakváltozások tapasztalhatók.

Ennek folytán igény mutatkozott oldószer-mentes, nyomásra tapadó ragasztóanyagokra, melyek alacsony felviteli hőmérsékletet és gyors, biztos ragasztókapcsolatot tesznek lehetővé, továbbá messzemenően mentesek a migrációra képes vegyi anyagoktól, és többszöri nyitás és újralezárás után is megfelelő tapadást mutatnak.

Igény mutatkozott továbbá olyan csomagolási formákra, melyek megengedik a helytakarékos csomagolást, egyidejűleg lehetővé teszik az újra visszazárást is, nem okozzák a becsomagolandó termék szennyeződését, továbbá a legkülönbözőbb csomagolóanyagokból állhatnak.

A találmánynak ezek szerint az volt a feladata, hogy olyan nyomásra tapadó poliuretán-vegyületet bocsásson rendelkezésre, melyek segítségével a fenti szükségleteket kielégíthetjük.

A találmánynak továbbá feladata volt, hogy olyan csomagolást bocsásson rendelkezésre, amely a felhasználónak lehetővé teszi az egyszerű nyitást és visszazárást.

Fenti feladatokat megoldhatjuk egy olyan poliuretán-vegyülettel (összetétellel), amely egy NCO-csoportokat hordozó poliuretán-prepolimernek egy megfelelő OH-csoportokat hordozó keményítőanyaggal történő átalakításával nyerhető, valamint ilyen poliuretán-vegyület segítségével kapott csomagolásokkal.

A jelen találmány tárgya tehát egy poliuretán-vegyület, amely két komponens, az A és B átalakulásából jön létre, ahol

- a) A-komponensként legalább egy olyan A1 poliuretán-prepolimer alkalmazunk, amelyet legalább egy poliol-komponens legalább két, legalább difunkcionális, különböző izocianáttal történő átalakításával állítunk elő, és
- b) B-komponensként egy legalább difunkcionális keményítőt alkalmazunk, ami molekulánként legalább két izocianát-csoporttal reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezik, ahol az izocianát-csoportoknak az izocianát-csoportokkal reakcióképes funkcionális csoportokhoz viszonyított aránya nagyobb, mint 0,75 és kisebb, mint 1,15.

Jelen találmány keretein belül „alacsony viszkozitás” alatt azt a viszkozitást értjük (Brookfield viszkoziméterrel mérve), amely 70°C-nál kevesebb, mint 4500 mPas, például. 3500 mPas vagy annál kevesebb.

„Izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoportok” alatt a jelen bejelentés keretein belül olyan funkcionális csoportokat értünk, melyek legalább egy kovalens kötés

kialakulása közben reagálhatnak az uretán-csoportokkal. Az alkalmas reakcióképes funkcionális csoportok az izocianátokkal történő reakció értelmében monofunkcionálisak lehetnek, például OH-csoportok vagy merkaptó-csoportok. Izocianátok vonatkozásában azonban difunkcionálisak is lehetnek, például amino-csoportok. Egy aminocsoporttal rendelkező molekula ennél fogva két, az izocianát-csoportokkal reakcióképes funkcionális csoporttal is rendelkezhet. Ebben az összefüggésben nem szükséges, hogy egy egyetlen molekula két, különálló, izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezzen. Döntő tényező, hogy a molekula a két izocianát-csoporttal mindenkor egy kovalens kötés kialakulása közben egy vegyületet képezhessen.

A-komponensként egy legalább két izocianát-csoportot hordozó A1 poliuretán-prepolimer, vagy két vagy több, legalább két izocianát-csoportot hordozó poliuretán-prepolimer keveréke alkalmazható, amelyet előnyösen egy polikomponensnek legalább egy difunkcionális izocianáttal történő átalakításával kaphatunk meg. Amennyiben az A1-komponens két vagy több poliuretán-prepolimert tartalmaz, akkor ezeket jelen találmány keretében összességében A1-komponensnek fogjuk nevezni.

A jelen kitanítás keretében „poliuretán-prepolimer” alatt olyan vegyületet értünk, amelyet például egy poliolkomponensnek legalább két, legalább difunkcionális izocianáttal történő átalakítása eredményez. A „poliuretán-prepolimer” kifejezés ezzel magában foglalja a viszonylag alacsony molekulatömegű vegyületeket, ahogy azok például egy poliol feleslegben vett poliizocianáttal történő reagáltatásával keletkeznek, mind pedig

oligomer- vagy polimer vegyületeket. A „poliuretán-prepolimer” kifejezés azokat a vegyületeket is magában foglalja, amelyek pl. a poliolra vonatkoztatva egy 3- vagy 4-értékű poliol moláris feleslegben vett diizocionáttal való átalakításából képződnek. Ebben az esetben a kapott vegyület egy molekulája több izocianát-csoportot tartalmaz.

A polimer vegyületekre vonatkozó molekulatömeg-adatok, amennyiben másként nem adjuk meg, a molekulatömeg átlagára vonatkoznak (M_n). Minden molekulatömeg-adat, amennyiben másként nem adjuk meg, olyan értékekre vonatkozik, melyek GPC-vel (gél-szűrési kromatográfiával) kaphatók meg.

A jelen találmány keretein belül alkalmazott poliuretán-prepolimerek molekulatömege rendszerint mintegy 500-15.000, vagy mintegy 500-10.000, példaképpen 5.000, különösképpen azonban 700 és 4.500 között van.

A legalább két izocianát-csoportot hordozó poliuretán-prepolimerek, vagy a két illetve több, legalább két izocianát-csoportot hordozó poliuretán-prepolimerek keveréke, mindenképp legalább két, különbözően kötődő izocianát-csoport típust hordoz, ahol legalább az egyik típus az izocionáttal reaktív csoportokkal szemben csekélyebb reaktivitást mutat, mint más izocianát-csoport típus vagy típusok. Azokat az izocionát-csoportokat, melyek összehasonlíthatóan csekélyebb reaktivitást mutatnak az izocionáttal reaktív csoportokkal szemben, (legalább egy másik poliuretán-kötőanyagban jelenlevő izocianát-csoportéhoz képest), a továbbiakban is „kevésbé reaktív izocianát-csoportok”-ként említjük, azokat az izocianát-csoportokat pedig,

melyek magasabb reaktivitásúak az izocianát-csoportokkal reaktív vegyületekkel szemben, „reaktív izocianát-csoportok”-nak nevezzük.

Jelen találmány keretein belül eszerint például egy olyan difunkcionális poliuretán-prepolimer alkalmazható A-komponensként, amely két, különbözően kötött izocianát-csoporttal rendelkezik, ahol az egyik izocianát-csoport magasabb reaktivitású az izocianát reaktív csoportokkal szemben, mint a másik. Ilyen poliuretán-prepolimer nyerhető például egy legalább difunkcionális alkohol két különböző, példának okáért difunkcionális izocianát-csoportot hordozó vegyület átalakulásából. Az OH-csoportok aránya az izocianát-csoportokhoz ennél az átalakulásnál legalább körülbelül 0,55, példaképpen körülbelül 0,55 és 4 között van. A találmány egy előnyös kiviteli formájában az átalakulás úgy történik, hogy átlagban a difunkcionális alkohol minden egyes molekulája a különböző izocianát-csoportokat hordozó vegyület mindenkor egy molekulájával lép reakcióba.

Éppúgy alkalmazhatunk A-komponensként egy tri- vagy több-funkcionális poliuretán-prepolimert, ahol a poliuretán-prepolimer egy molekulája példaképpen különböző számú kevésbé reaktív és reaktívabb izocianát-csoportot hordozhat.

A találmány keretein belül A-komponensként alkalmazható továbbá két vagy több poliuretán-prepolimer elegye, ahol az egyes molekulák mindenkor azonosan kötött izocianát-csoportokat hordoznak, ahol összesen az elegyben legalább egy reaktívabb és egy kevésbé reaktív izocianát-csoportnak kell lennie. Éppúgy lehetséges, hogy az elegy az egy vagy több, azonosan kötött

izocianát-csoportot hordozó molekulák mellett olyan további molekulákat is tartalmaz, amelyek az egy vagy több azonosan kötött izocianát-csoporton kívül még egy vagy több, különbözően kötött izocianát-csoportot is hordoznak.

A találmány szerinti A-komponens egy előnyös kiviteli formában a poliuretán-prepolimeren kívül A2-komponensként még egy legalább difunkcionális izocianátot tartalmaz, melynek molekulatömege kisebb, mint az A-komponensben található A1 poliuretán-prepolimeré, melynek izocianát-csoportjai magasabb reaktivitásúak az izocianátokkal reaktív vegyületekkel szemben, mint az A1-komponensben levő, kevésbé reaktív típusú izocianát-csoportok.

Az A2-komponens molekulatömege rendszerint 1000, ahol legfeljebb körülbelül 720 vagy ennél kevesebb, pl. 550, 500, 450, 400 vagy ez alatti molekulatömegek az előnyösek. A1-komponensként alkalmasak példaképpen kismolekulájú diizocianátok, melyek molekulatömege mintegy 300, vagy di- ill. többfunkcionális alkoholok átalakulási termékei ilyen kismolekulájú diizocianátok legalább ekvimoláris mennyiségével, a di- vagy többfunkciós alkohol OH-csoportjaira vonatkoztatva. A1-komponensként alkalmasak továbbá például a difunkcionális izocianátok trimerizálási termékei, az izocianurátok.

A találmány szerinti poliuretán-kötőanyag az összes A-komponensre vonatkoztatva legfeljebb mintegy 5 tömeg% A2-komponenst tartalmaz.

A találmány szerinti A-komponens illékony, izocianát-csoportokat hordozó monomer-tartalma előnyösen kevesebb, mint 2 tömeg% vagy 1 tömeg%, vagy előnyösebben kevesebb, mint 0,5 tö-

meg%. Ezek a határértékek különösen az illékony izocianát-vegyületekre érvényesek, amelyek a feldolgozásukkal foglalkozó személyekre csak korlátozott veszélyeztetettségi potenciált jelentenek, például izoforon-diizocianát (IPDI), hexametil-diizocianát (HDI), tetrametil-xililén-diizocianát (TMXDI) vagy ciklohexán-diizocianát. Bizonyos illékony izocianát-vegyületek esetében, különösen azoknál, melyek a feldolgozásukkal foglalkozó személyekre magas veszélyeztetettségi potenciált jelentenek, a találmány szerinti poliuretán-kötőanyagban azok tartalma előnyösen kevesebb, mint 0,3 tömeg%, különösen előnyösen kevesebb, mint 0,1 tömeg%. Az utóbb említett izocianát-vegyületekhez tartozik különösképpen a toluilén-diizocianát (TDI). A találmány egy további előnyös kiviteli formájában a poliuretán-kötőanyag TDI- és HDI-tartalma kevesebb, mint 0,05 tömeg%.

A találmány egy további, előnyös kiviteli formájában a találmány szerinti poliuretán-kötőanyag az A1- és A2-komponenseken kívül A3-komponensként még egy, legalább trifunkcionális izocianátot tartalmazhat.

A legalább trifunkcionális izocianátokként alkalmasak például a már fent- említett poliizocianátok tri- és oligomerizált termékei, melyek poliizocianátok, előnyösen diizocianátok megfelelő átalakításával izocianurát-gyűrűk képződése közben keletkeznek. Amennyiben oligomerizált termékeket alkalmazunk, erre a célra különösen olyan oligomerizált termékek alkalmasak, melyek oligomerizálási foka átlagosan 3 és 5 között van.

Trimerek előállításához alkalmas izocianátok a már fent em-

lített diizocianátok, ahol a HDI, MDI vagy IPDI izocianát trimerizált termékei különösen előnyösek.

Szintén megfelelőek A2-komponensként történő alkalmazásra a polimer izocianátok, melyek például a diizocianátok desztillálásakor a desztillációs iszapban üledékként keletkeznek. Különösen alkalmas a polimer MDI, mely az MDI desztillációjakor a desztillációs üledékből nyerhető.

A találmány egyik előnyös kiviteli módjában például Desmodur N 3300-at, Desmodur N 100-at, T 1890 IPDI-trimer izocianurátot (gyártó: Bayer AG), vagy trifenil-metán-triizocianátot alkalmazunk.

Az A3-komponenst az A-komponens alkotórészeként, főként legfeljebb körülbelül 1-10 tömeg%, példaként körülbelül 2-7, vagy körülbelül 3-5 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

A találmány másik előnyös kiviteli formájában az A-komponenst egy legalább kétlépéses reakció segítségével állítjuk elő, ahol

(c) az elő lépésben egy legalább difunkcionális izocianátból és legalább egy első poliol-komponensből egy poliuretán-prepolimert állítunk elő, ahol az NCO/OH-arány kisebb, mint 2, és a poliuretán-prepolimerben még szabad OH-csoportok vannak, és

(d) egy második lépésben egy további, legalább difunkcionális izocianátot alakítunk át az első lépésben kapott poliuretán-prepolimerrel,

ahol a második lépésben hozzáadott izocianátok izocianát-csoportjai az izocianátokkal reaktív vegyületekkel szemben maga-

sabb reaktivitást mutatnak, mint a poliuretán-prepolimerekben az első lépésben kapott izocianát-csoportok túlnyomó része.

Egy további előnyös kiviteli formában a további, legalább difunkcionális izocianátot - az A-komponens szabad OH-csoportjaira vonatkoztatva - feleslegben adjuk hozzá, ahol a további, legalább difunkcionális izocianát OH-csoporttal nem reagáló része az A2-komponenst jelenti.

Egy további előnyös kiviteli formában az A-komponenst egy legalább kétlépéses reakció segítségével állítjuk elő, ahol

(e) az első lépésben egy legalább difunkcionális izocianátból és legalább egy első poliol-komponensből egy poliuretán-prepolimert állítunk elő, ahol az NCO/OH-arány kisebb, mint 2, és a poliuretán-prepolimerben még szabad OH-csoportok vannak, és

(f) a második lépésben egy további, legalább difunkcionális izocianátot alakítunk át az első lépésben kapott poliuretán-prepolimerrel,

ahol a második lépésben hozzáadott izocianátok izocianát-csoportjai az izocianátokkal reaktív vegyületekkel szemben magasabb reaktivitást mutatnak, mint a poliuretán-prepolimerekben az első lépésből rendelkezésre álló izocianát-csoportok legalább túlnyomó része.

Egy további előnyös kiviteli formában a további, legalább difunkcionális izocianátot - az A-komponens szabad OH-csoportjaira vonatkoztatva - feleslegben adjuk hozzá, ahol a további, legalább difunkcionális izocianát OH-csoporttal nem reagáló része az A2-komponenst jelenti.

Jelen találmány keretein belül előnyös, ha az A-komponens előállítása során a második lépésben az OH : NCO arány kb. 1 - kb 15, példaképpen kb. 1,5 és kb. 12 közötti.

A találmány előnyös kiviteli módjában az OH : NCO arány a második lépésben kb. 1 - kb. 2.

A találmány további előnyös kiviteli formájában az első lépésben az OH : NCO arány kb. 0,55 - kb. 4, különösképpen kb. 0,6 - kb. 3, ahol adott esetben a leírt arányok a második lépésben is betarthatók.

A „poliol-komponensek” kifejezés a jelen szöveg kereteiben egy egyedüli poliolt, vagy két vagy több poliol elegyét jelenti, melyeket a poliuretán előállításához használunk fel. Poliol alatt egy polifunkcionális alkoholt értünk, azaz egy vegyületet, mely molekulánként több mint egy OH-csoporttal rendelkezik.

Az A-komponens előállításához poliol-komponensként nagyszámú poliolt használhatunk. Példaképpen ezek molekulánként 2-4 OH-csoportot tartalmazó alifás alkoholok. Az OH-csoportok primerek és szekunderek is lehetnek. Alkalmas alifás alkoholok például az etilén-glikol, propilén-glikol, bután-1,4-diol, pentán-1,5-diol, hexán-1,6-diol, heptán-1,7-diol, oktán-1,8-diol, és ezek magasabb homológjai vagy izomerjei, amint azokat a területen jártas szakember a szénhidrogénlánc mindig egy-egy CH₂-csoporttal történő, lépcsőzetes meghosszabbításából vagy a szénláncba történő elágazások bevezetésével megkaphatja. Éppúgy alkalmasak a többfunkcionális alkoholok, mint pl. a glicerín, trimetilol-propán, pentaeritrit, valamint a nevezett anyagok oligomer étereirei önmagukkal, illetve a megnevezett éterek közül kettő vagy

több egymás közti elegyével.

Az A-komponens előállítására poliol-komponensként kismolekulatömegű polifunkcionális alkoholoknak alkilén-oxidokkal képzett átalakulási termékei, úgynevezett poliéterek is alkalmazhatók. Az alkilén-oxidok főként 2-4 C-atomot tartalmaznak. Alkalmasak például az etilén-glikol, propilén-glikol átalakulási termékei, izomer butándiolok vagy hexándiolok etilén-oxiddal, propilén-oxiddal vagy butilén-oxiddal, illetve ezek közül kettő vagy több keverékével képzett termékei. Alkalmasak továbbá polifunkcionális alkoholok, mint glicerín, trimetilol-etán vagy trimetilol-propán, pentaeritrit vagy cukoralkoholok, vagy ezek közül kettő vagy több elegyének átalakulási termékei a megnevezett alkilén-oxidokkal poliéter-poliolokká. Különösen alkalmasak a 100 - 10.000 molekulatömegű poliéter-poliolok, főként 200 és 5.000 közöttiek. Egészen előnyösek jelen találmány keretein belül a 300 - 2.500 molekulatömegű polipropilén-glikolok. Poliol-komponensként éppúgy alkalmasak A-komponens előállítására azok a poliéter-poliolok, amelyek például a tetrahidrofurán polimerizációjánál keletkeznek.

A poliéterek előállítása a szakember számára ismert módon történik, a kiindulási vegyület alkilén-oxidok reaktív hidrogén-atomjával, például etilén-oxiddal, propilén-oxiddal, butilén-oxiddal, sztirol-oxiddal, tetrahidrofuránnal vagy epiklórhidrinnel, illetve ezek közül kettő vagy több elegyével történő reagáltatásával.

Megfelelő kiindulási vegyületek például a víz, etilén-glikol, 1,2- vagy 1,3-propilén-glikol, 1,4- vagy 1,3-

butilénglikol, hexán-1,6-diol, oktán-1,8-diol, neopentilglikol, 1,4-hidroximetil-ciklohexán, 2-metil-1,3-propándiol, glicerín, trimetilol-propán, hexán-1,2,6-triol, bután-1,2,4-triol, trimetilol-etán, pentaeritrit, mannit, szorbit, metil-glikozid, cukor, fenol, izononil-fenol, rezorcin, hidrokinon, 1,2,2- vagy 1,1,2-trisz-(hidroxifenil)-etán, ammóniák, metil-amin, etiléndiamin, tetra- vagy hexametilén-amin, trietanol-amin, anilin, feniléndiamin, 2,4- és 2,6-diamino-toluol és polifenilpolimetilén-poliamin, melyek anilin-formaldehid-kondenzáció útján vagy ezek közül kettő vagy több keverékéből kaphatók.

Poliol-komponensként ugyancsak alkalmazhatók olyan poliéterek, amelyek vinil-polimerekkel módosítottak. Ilyen termékek nyerhetők például, ahol a sztírol- vagy akril-nitrilt vagy ezek elegyét poliéterek jelenlétében polimerizálják.

Poliol-komponensként az A-komponens előállítására szintén alkalmasak azok a poliészter-poliolok, melyek molekulatömege kb. 200 és kb. 10.000 között van. Így például használhatók olyan poliészter-poliolok, melyek alacsony-molekulájú alkoholok, különösképpen etilénglikol, dietilénglikol, neopentilglikol, hexándiol, butándiol, propilénglikol, glicerín vagy trimetilol-propán kaprolaktonnal történő átalakítása során keletkeznek. Polifunkcionális alkoholokként szintén alkalmasak poliészter-poliolok előállítására az 1,4-hidroximetil-ciklohexán, 2-metil-1,3-propándiol, bután-1,2,4-triol, trietilénglikol, tetraetilénglikol, polietilénglikol, dipropilénglikol, polipropilénglikol, dibutilénglikol és polibutilénglikol.

További alkalmas polészter-poliolok polikondenzációval ál-

líthatók elő. Így difunkcionális és/vagy trifunkcionális alkoholok molárisnál kisebb mennyiségű dikarbonsavakkal és/vagy trikarbonsavakkal, vagy azok reaktív származékaival poliészter-poliolokká kondenzálhatók. Alkalmas dikarbonsavak például az adipinsav vagy borostyánkősav és ezek magasabb homológjai 16 C-atommal, továbbá a telítetlen dikarbonsavak, mint a maleinsav vagy fumársav, valamint aromás dikarbonsavak, különösképpen az izomer ftálsavak, mint a ftálsav, izoftálsav vagy tereftálsav. Trikarbonsavakként például a citromsav vagy a trimellitsav megfelelőek. Az említett savak egymagukban, vagy azok közül kettő vagy több keverékeként alkalmazhatók. A találmány keretein belül különösen alkalmasak a megnevezett dikarbonsavak egyikéből és glicerinnél képzett poliészter-poliolok, amelyek maradék OH-csoporttal rendelkeznek. Különösen alkalmas alkoholok a hexándiol, etilén-glikol, dietilén-glikol vagy neopentil-glikol, illetve ezek közül kettő vagy több keveréke, valamint az izoftálsav vagy adipinsav, illetve ezek elegye.

Jelen találmány keretein belül különösen előnyös poliolkomponensek az A poliolkomponens előállításához például a dipropilén-glikol és/vagy polipropilén-glikol, melyek molekulatömege mintegy 400 és 2500 között van, valamint azok a poliészter-poliolok, amelyek hexándiol, etilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol vagy neopentil-glikol, illetve azok kettő vagy több elegyének és izoftálsavnak vagy adipinsavnak vagy ezek keverékének polikondenzációjával állíthatók elő.

A nagy molekulatömegű polészter-poliolok magukban foglalják például a polifunkcionális, főként difunkcionális alkoholok ~~átalakulási~~ termékeit (adott esetben kismennyiségű trifunkcio-

alakulási termékeit (adott esetben kismennyiségű trifunkcionális alkohollal) és a polifunkcionális, főként difunkcionális karbonsavakat. Szabad polikarbonsavak helyett (lehetőség szerint) alkalmazni lehet megfelelő polikarbonsav-anhidrideket és főként 1-3 szénatomos alkoholokkal képzett polikarbonsav-észtereket. A polikarbonsavak lehetnek alifásak, cikloalifásak, aromásak vagy heterociklikusak vagy mindkettő. Adott esetben lehetnek szubsztituáltak, például alkilcsoportokkal, alkenilcsoportokkal, étercsoportokkal vagy halogénatomokkal. Polikarbonsavakként például rendelkezésre állnak a következők: borostyánkősav, adipinsav, parafasav, azelainsav, szebacinsav, ftálsav, izoftálsav, tereftálsav, trimellitsav, ftálsav-anhidrid, tetrahydroftálsavanhidrid, hexahydroftálsavanhidrid, tetraklór-ftálsavanhidrid, endometilén-tetrahydroftálsavanhidrid, glutársavanhidrid, maleinsav, maleinsavanhidrid, fumársav, dimerzsírsav vagy trimerzsírsav, vagy ezek közül kettő vagy több keveréke. Adott esetben egy monofunkcionális zsírsav jelentéktelen mennyisége is jelen lehet a reakciókeverékben.

A poliészterek adott esetben csekély mennyiségű karboxilvégcsoportot tartalmazhatnak. A laktonokból, például ϵ -kaprolaktonból vagy hidroxikarbonsavakból, például ω -hidroxikapronsavból nyerhető poliészterek szintén alkalmazhatók.

Szintén alkalmasak poliolkomponensként a poliacetálok. Poliacetálok alatt olyan vegyületeket értünk, melyek glikolból, például dietilén-glikolból vagy hexándiolból vagy ezek keverékéből formaldehiddel nyerhetők. A találmány keretein belül alkalmazható poliacetálokat szintén a ciklikus acetálok polimerizáci-

ójával nyerhetjük.

Poliolokként az A-komponens előállítására alkalmasak továbbá a polikarbonátok. A polikarbonátok például a diolok, így a propilénglikol, bután-1,4-diol vagy hexán-1,6-diol, dietilénglikol, trietilénglikol vagy tetraetilénglikol illetve két vagy több alkotóból álló keverékük dikarbonátokkal, például difenilkarbonáttal vagy foszgénnel történő reakciójával állítható elő.

Szintén poliol-komponensként az A-komponens előállítására alkalmasak az OH-csoportokat hordozó poliakrilátok. Ezek a poliakrilátok például OH-csoport hordozó, etilénes telítetlen monomerek polimerizációjával kaphatók. Ilyen monomerek például az etilénes telítetlen karbonsavak és difunkcionális alkoholok észterezésével nyerhetők, ahol az alkoholt rendszerint kis feleslegben alkalmazzuk. Erre alkalmas etilénes telítetlen karbonsav például az akrilsav, metakrilsav, krotonsav vagy a maleinsav. Megfelelő OH-csoportokat hordozó észterek például a 2-hidroxi-etil-akrilát, 2-hidroxi-etil-metakrilát, 2-hidroxi-propil-akrilát, 2-hidroxi-propil-metakrilát, 3-hidroxi-propil-akrilát, 3-hidroxi-propil-metakrilát vagy ezek közül kettő vagy több keveréke.

Az A-komponens előállítására alkalmas poliolok kb. 90 - kb. 300 közötti, előnyösen kb. 100 - kb. 260 vagy kb. 130 - kb. 250 OH-számmal rendelkezhetnek.

A teljes A-komponens előállításához a megfelelő poliol-komponenst minden esetben egy, legalább difunkcionális izocianáttal átalakítjuk. Az A-komponens előállítására legalább difunkcionális izocianátként alapvetően számításba jön minden

olyan izocianát, amelynek két izocianátcsoportja van, mégis azonban a jelen találmány keretein belül a kettő-négy, különösen képpen két izocianát-csoportot hordozó vegyületek az előnyösek.

A következőkben azokat a legalább difunkcionális izocianátokat ismertetjük, amelyek minimum difunkcionális izocianátként az A-komponens előállítására alkalmasak. Így például: etilén-diizocianát, 1,4-tetrametilén-diizocianát, 1,6-hexametilén-diizocianát (HDI), ciklobután-1,3-diizocianát, ciklohexán-1,3- és -1,4-diizocianát, valamint azok kettő vagy több alkotóból álló keveréke, 1-izocianáto-3,3,5-trimetil-5-izocianáto-metil-ciklohexán (izoforon-diizocianát, IPDI), 2,4- és 2,6-hexahidro-toluilén-diizocianát, tetrametil-xililén-diizocianát (TMXDI), 1,3- és 1,4-fenilén-diizocianát, 2,4- vagy 2,6-toluilén-diizocianát (TDI), difenil-metán-2,4'-diizocianát, difenil-metán-2,2'-diizocianát vagy difenil-metán-4,4'-diizocianát (az MDI-sor izocianátai) vagy a megnevezett diizocianátok közül kettő vagy több keveréke.

Jelen találmány értelmében az A-komponens előállítására izocianátként éppúgy alkalmasak azok a három- vagy többértékű izocianátok, amelyek a diizocianátok oligomerizálásából keletkeznek. Az ilyen három- vagy többértékű poliizocianátokra példa a HDI vagy IPDI triizocianurátjai vagy azok keverékei vagy azok kevert triizocianurátjai.

A találmány előnyös kiviteli formájában az A-komponens előállítására olyan diizocianátokat alkalmazunk, melyek két, különböző reaktivitású izocianátcsoportot tartalmaznak. Ilyen diizocianát például a 2,4- és 2,6-toluilén-diizocianát, (TDI) és

izoforon-diizocianát (IPDI). Az ilyen, nem-szimmetrikus diizocianátok esetében az egyik izocianátcsoporthoz rendszerint sokkal gyorsabban reagál az izocianátokkal szemben reaktív csoportokkal pl. OH-csoportokkal, míg a megmaradó izocianátcsoporthoz összehasonlíthatóan lassabban reagálnak. Egyik előnyös kivételi formában ezért az A-komponens előállítására egy monociklikus, nem-szimmetrikus diizocianátot alkalmazunk, amely két említett, különböző reaktivitású izocianátcsoporthoz rendelkezik.

A-komponens előállításához különösen előnyös a 2,4- vagy 2,6-toluilén-diizocianát vagy a két izomer keverékének alkalmazása, különösképpen azonban a tiszta 2,4-TDI használata.

A B-komponens előállítása egy legalább difunkcionális izocianát felhasználásával történik, ami azt biztosítja, hogy a B-komponens poli-komponensekkel történő átalakulásának befejezése után megmaradt izocianát-csoportok legalább túlnyomó része reaktívabb, mint az A-komponensben jelenlevő izocianát-csoportok nagy része. A B-komponens előállításához előnyös módon olyan izocianátokat használunk, melyek izocianát-csoportjai messzemenően megegyező reaktivitást mutatnak. Különösen ilyenek a szimmetrikus izocianátok, melyeknél a szimmetrikus, aromás difunkcionális izocianátok az előnyösek. A B-komponens előállításánál különösen előnyösek a difenil-metán-sor biciklikus, aromás, szimmetrikus diizocianátjai, különösen az MDI.

A találmánynak megfelelő előnyökkel rendelkező poliuretánvegyület tetszőleges módon előállítható. Különösen előnyösnek azonban két eljárás bizonyult, melyeket a következőkben ismerte-

tünk.

Példának okáért az is lehetséges, hogy a poliuretánkötőanyagot közvetlenül az A-komponens előállításakor, az A1-komponens utólagos hozzáadásával hozzuk létre.

Azonban lehetőség van arra is, hogy az A2-komponensként kívánt vegyületet már az A-komponens előállításakor és olyan feleslegben alkalmazzuk, hogy az A2-komponens kívánt végleges tartalmát elérjük.

Az A-komponenst tehát például két lépésben állíthatjuk elő, ahol

c) első lépésben egy legalább difunkcionális izocianátból és legalább egy poli-komponensből egy első reakcióterméket állítunk elő, és

d) a második lépésben egy további, legalább difunkcionális izocianátot vagy további, legalább difunkcionális izocianátot és egy másik poliol-komponenst az első reakciótermék jelenlétében átalakítunk,

ahol az első lépés befejeződése után jelenlevő izocianát-csoportok túlnyomó része csekélyebb reaktivitást mutat az izocianátokkal reaktív csoportokkal, különösképpen az OH-csoportokkal szemben, mint a második lépésben hozzáadott, legalább difunkcionális izocianátok izocianát-csoportjai. A találmány előnyös kiviteli formájában az OH : NCO arány kb.0,2 és kb. 0,8 között van.

Továbbá poliol-komponensként használható elvben minden, a találmányban megnevezett poliol-komponens.

Előnyös, ha a találmány szerinti eljárás első lépésében az

OH : NCO aránya kevesebb, mint 1. Az OH-csoportok izocianát-csoportokhoz való aránya előnyös kiviteli formában 0,4 és 0,7 között, különösképpen több mint 0,5 és 0,7 között van.

Egy poliol-komponens átalakulása egy legalább difunkcionális izocianáttal az első lépésben minden, a szakember által ismert módon a poliuretángyártás általános szabályai szerint történik. Az átalakulás példaképpen oldószerek jelenlétében történhet. Oldószerként alapvetően minden, a poliuretán-kémiában szokásosan alkalmazott oldószert használhatunk, különösképpen az észtereket, ketonokat, halogénezett szénhidrogéneket, alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket. Ilyen oldószerek például a metilén-klorid, triklór-etilén, toluol, xilol, butil-acetát, amil-acetát, izobutil-acetát, metil-izobutil-keton, metoxibutil-acetát, ciklohexán, ciklohexanon, diklór-benzol, dietil-keton, diizobutil-keton, dioxán, etil-acetát, etilén-glikol-monobutiléter-acetát, etilén-glikol-monoetil-acetát, 2-etilhexil-acetát, glikol-diacetát, heptán, hexán, izobutil-acetát, izooktán, izopropil-acetát, metil-etil-keton, tetrahidrofurán vagy tetraklór-etilén vagy a megnevezett oldószerek közül kettő vagy több keveréke.

Amennyiben maguk a reakció komponensei folyékonyak, vagy a reakció komponensei közül egy vagy több, további, nem eléggé folyékony reakció-komponensek oldatát vagy diszperzióját képzik, az oldószerek alkalmazásáról teljesen lemondhatunk. Egy ilyen oldószermentes reakció a jelen találmány keretein belül előnyös.

A találmány szerinti eljárás első lépésének megvalósítása érdekében a poliolt, adott esetben megfelelő oldószerral együtt,

egy alkalmas edénybe helyezzük és keverjük. Ezt követően a keverés folytatása mellett hozzáadjuk a legalább difunkcionális izocanátot. A reakció meggyorsítása érdekében a hőfokot a szokásos módon megnöveljük. Általában 40 és 80°C között tartjuk a hőmérsékletet. A meginduló, exoterm reakció ezt követően gondoskodik a hőmérséklet emelkedéséről. A kiindulási hőmérsékletet mintegy 70 - 110°C között, példaképpen mintegy 85 - 95°C között, vagy különösen mintegy 75 - 85°C között tartjuk, adott esetben a hőmérséklet beállítása megfelelő külső intézkedések, például melegítés, hűtés, útján történik.

Adott esetben a reakció felgyorsítása érdekében a reakciókeverékhez a poliuretánkémiában használatos katalizátorokat adhatunk hozzá. Előnyös a dibutil-ón-dilaurát vagy diazabicyklooktán (DABCO). Amennyiben katalizátor használata kívánatos, a katalizátort rendszerint a kiindulási keverékre vonatkoztatva kb. 0,005 tömeg% vagy kb. 0,01 - 0,02 tömeg% mennyiségben adjuk a reakciókeverékhez.

Az első lépés reakció-időtartama az alkalmazott poliolkomponensektől, az alkalmazott, legalább difunkcionális izocianáttól, a reakció hőmérsékletétől, valamint az adott esetben rendelkezésre álló katalizátortól függ. Egyébként a teljes reakcióidő mintegy 30 perctől 20 óráig tarthat.

Legalább difunkcionális izocianátként az első lépésben főként izoforon-diizocianátot (IPDI), tetrametil-xililendiizocianátot (TMXD), hidratált difenil-metán-diizocianátot (MDI_{H12}) vagy toluilén-diizocianátot (TDI) vagy ezek közül kettő vagy több keverékét használjuk.

A találmány szerinti második lépés kivitelezéséhez keverékben az első lépésben kapott A-komponenssel legalább egy további, legalább difunkcionális izocianátot, adott esetben egy további poliol-komponenssel vagy kettő ill. több további poliol-komponens keverékével reagáltatunk. További poliol-komponensek, vagy kettő ill. több polikomponens keverékének alkotóiként minden, e találmányban korábban felsorolt poliol, illetve ezek közül kettő vagy több keveréke alkalmazható. Előnyös módon azonban a találmány szerinti eljárás második lépésében poliol-komponensként egy kb. 400 - 2500 molekulatömegű polipropilén-glikolt, vagy egy poliészter-poliolt vagy ezen poliolok keverékét legalább egy magas, különösen túlnyomórészt alifás dikarbonsavval reagáltatjuk.

Legalább difunkcionális izocianátként a találmány szerinti eljárás második lépésében legalább egy olyan poliizocianátot használunk, melynek izocianát-csoportjai magasabb reaktivitást mutatnak, mint a prepolimerekben található izocianát-csoportok többsége. Ez azt jelenti, hogy a prepolimerekben éppen még olyan reaktív izocianát-csoportok is lehetnek, amelyek eredetileg az A-komponens előállítására alkalmazott difunkcionális izocianátokból származnak. Ebben az összefüggésben a találmány szempontjából az a fontos csupán, hogy az A-komponensben található izocianát-csoportok túlnyomó része csekélyebb reaktivitással rendelkezik, mint a további, legalább difunkcionális, az eljárás második lépésében adott esetben hozzáadott Al-izocianát izocianát-csoportjai.

További, legalább difunkcionális izocianátként főként egy

biciklikus, aromás, szimmetrikus diizocianátot alkalmazunk. A biciklikus izocianátokhoz tartoznak például a difenil-metán-sor diizocianátjai, különösképpen a 2,2'-difenil-metán-diizocianát, 2,4'-difenil-metán-diizocianát és a 4,4'-difenil-metán-diizocianát. A megnevezett diizocianátok közül a difenil-metán-diizocianát, főként a 4,4'-difenil-metán-diizocianát, mint további, legalább difunkcionális izocianát a találmány szerinti második lépés keretein belül különösen előnyös.

A további, legalább difunkcionális izocianátot a második lépésben az A-komponens teljes mennyiségére vonatkoztatva kb. 0,1 - 5 tömeg%, előnyösen kb. 1 - 3 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

Jelen találmány előnyös kiviteli formájában az A1-komponenst olyan mennyiségben adagoljuk, hogy az egész A-komponens mintegy 2-8 tömeg%, példaképpen mintegy 3,5-6,5 tömeg% izocianát-csoportot tartalmazzon.

A találmány szerinti A-komponens azonban az egyes C, D és E komponensek keverésével is előállítható, ahol

- e) C-komponensként egy izocianát-csoportot hordozó poliuretán-prepolimert használunk, melyet egy legalább difunkcionális poliol-komponens átalakításával kaphatunk,
- f) D-komponensként egy további izocianát-csoportot hordozó poliuretán-prepolimert használunk, melyet egy további, legalább difunkcionális izocianáttal rendelkező poliol-komponens átalakításával kaphatunk, és amelynek izocianát-csoportjai nagyobb reak-

tivitást mutatnak az izocianátokkal reaktív csoportokkal szemben, mint a C-komponens izocianát-csoportjai, és

- g) E-komponensként egy további, legalább difunkcionális izocianátot alkalmazunk, melynek molekulatömege kisebb, mint a C és D komponensé, és amelynek izocianát-csoportjai nagyobb reaktivitást mutatnak az izocianátokkal reaktív csoportokkal szemben, mint a C-komponens izocianát-csoportjai,

ahol az E-komponens mennyiségét úgy szabjuk meg, hogy a keverési folyamat és minden, a C, D és E-komponensek között adott esetben lezajló reakció befejeződése után mintegy 2-8 tömeg%, főként mintegy 3,5-6,5 tömeg% E-komponens legyen a poliuretán-kötőanyagban.

A „minden, a C, D és E-komponensek között adott esetben lezajló reakció” meghatározás alatt jelen találmány keretein belül az izocianát-csoportok funkcionális csoportokkal történő reakcióit értjük, melyek az izocianátokkal szemben reaktív hidrogénatomokat mutatnak. Különösképpen akkor, ha például C vagy D, illetve C és D még szabad OH-csoportokkal rendelkeznek, E-komponens hozzáadása rendszerint az E-komponens izocianát-csoportjainak a szabad OH-csoportokkal történő reakciójához vezet. Ez az E-komponens-tartalom csökkenését eredményezi. Ennek folytán, ha olyan reakciók várhatók, melyek az E-komponens-tartalom csökkenéséhez vezethetnek, az E-komponenst olyan mennyiségben kell adagolni, hogy minden ilyen reakció lezajlása után a szükséges E-komponens mennyiség a poliuretán-kötőanyagban

meglegyen.

C és D-komponensek előállításához poliol-komponensként a találmány szerinti eljárás keretein belül minden fent említett poliol és kettő vagy több poliol keveréke alkalmazható. Különösen azok a poliol-komponensek, amelyek az A-komponens előállításához a találmányban különösen alkalmasként említettünk, alkalmazhatók mindenekelőtt a találmány szerinti eljárásban.

Arra az E-komponensként használandó, legalább difunkcionális izocianátra, melynek molekulatömege kisebb, mint a C és D-komponenseké, és amelynek izocianát-csoportjai nagyobb reaktivitást mutatnak, mint a C-komponens izocianát-csoportjai, az A2-komponensre leírt kiviteli formák érvényesek.

A találmány egy előnyös kiviteli formájában a már leírt mindkét lépéshez kapcsolva egy további, legalább trifunkcionális izocianát adható F-komponensként. Legalább trifunkcionális izocianátként alkalmasak a már fent leírt, legalább három NCO-csoporttal rendelkező poliizocianátok, illetve a fent megadott difunkcionális izocianátok tri- és polimerizálási termékei.

A találmány szerinti A-komponens és az abból találmány szerint előállított poliuretán vegyületek különösen azáltal tűnnek ki, hogy azoknak különösen csekély illékony izocianát-csoportot hordozó monomer tartalmuk van, ami kevesebb, mint 2 tömeg%, vagy kevesebb, mint 1 ill. 0,5 tömeg%, előnyösen kevesebb, mint kb. 0,1 tömeg%. Különösen ki kell emelnünk, hogy a találmány szerinti eljárás az illékony diizocianát-komponensek eltávolítására irányuló külön lépések nélkül valósul meg.

A találmány szerinti poliuretán vegyület előállítása érde-

kében az A-komponens mellett további B-komponensként egy keményítőanyagot alkalmazunk.

B-komponensként mindenekelőtt legalább egy olyan vegyületet alkalmazunk, amely legalább két, az A-komponens izocianát-csoportjaival szemben reakcióképes funkcionális csoportal rendelkezik. A B-komponensben alkalmazásra kerülő vegyületek a találmány egy előnyös kiviteli formájában mintegy 2500-as molekulatömeggel rendelkeznek. Az F-komponens izocianát-csoportjaival szemben reakcióképes funkcionális csoportokként különösen alkalmasnak bizonyulnak az amino-csoportok, merkaptó-csoportok vagy OH-csoportok, ahol azok a vegyületek, melyek a B-komponensbe beilleszthetők, szinte kizárólag amino-csoportokkal, merkaptó-csoportokkal vagy OH-csoportokkal vagy keverékeikkel rendelkezhetnek mindaddig, amíg a megkívánt funkcionalitást teljesítik.

B-komponensként alkalmazott poliolok OH-száma kb. 90-350 között, példaképpen kb. 100-300, illetve kb. 130-250 között van.

A B-komponensben alkalmazható vegyületek funkcionalitása rendszerint kettő. Adott esetben a B-komponens nagyobb, például három, négy vagy több funkcionalitású vegyületek egy részét mutathatja. A G-komponens teljes (átlagos) funkcionalitása a például kettő (pl. ha B-komponensként csak difunkcionális vegyületeket használunk), vagy több, például 2,1, 2,2, 2,5, 2,7 vagy 3. A találmány előnyös kiviteli formájában a B-komponens funkcionalitása 2,0 és 2,1 között van, pl. 2,01, 2,03, 2,05, 2,07 vagy 2,09.

A B-komponens főként egy legalább két OH-csoportot hordozó poliolt tartalmaz. B-komponensbe történő beillesztéshez alkalmas

minden, jelen találmányban megemlített poliol, amíg azok a molekulatömeg felső határát korlátozó kritériumnak megfelelnek.

A találmány egyik előnyös kiviteli formájában B-komponensként kettő vagy több poliol keverékét alkalmazzuk, ahol a keverék legalább egy poliésztert tartalmaz. A találmány egy további előnyös kiviteli formájában B-komponensként olyan keveréket használunk, ami legalább egy poliésztert, legalább egy difunkcionális poliétert és legalább egy trifunkcionális poliétert tartalmaz.

A találmány egy további előnyös kiviteli formájában B-komponensként olyan keveréket alkalmazunk, melyben 0 - 80 tömeg% poliészter, 0 - 10 tömeg% trifunkcionális poliéter, 10 - 80 tömeg% legalább 1000 molekulatömegű (M_w) difunkcionális poliéter és 10 - 80 tömeg% difunkcionális, legfeljebb 800 molekulatömegű (M_w) difunkcionális poliéter van.

A B-komponens jelen találmány keretében olyan mennyiségben kerül alkalmazásra, hogy az A-komponens izocianát-csoportjainak aránya a B-komponensben levő, A-komponens izocianát-csoportjaival reakcióképes, funkcionális csoportokhoz nagyobb, mint kb. 0,75 és kisebb, mint kb. 1,15. A találmány további kiviteli formájában ez az arány több mint kb. 1 - 1,15, különösen mint kb. 1,01 - 1,1.

A találmány szerinti poliuretán vegyület rendszerint közvetlenül az A és B-komponensek összekeverése után 1000 - 5000 mPas viszkozitást mutat, főként 1500 és 3000 mPas között (Brookfield RVT D, orsó 27, 70°C).

A találmány szerinti poliuretán-összetétel adott esetben

még adalékanyagokat tartalmazhat. Az adalékanyagok része a teljes összetételben mintegy 10 tömeg% lehet.

Jelen találmány keretein belül alkalmazható adalékanyagok például lágyítók, stabilizátorok, antioxidánsok, festékek, fotostabilizátorok vagy töltőanyagok.

Lágyítóként például ftálsav-alapú lágyítókat alkalmazunk, főként dialkil-ftalátokat, melyekben lágyítóként olyan ftálsav-észterek előnyösek, melyek mintegy 6 - 12 szénatommal rendelkező, lineáris alkanollal észterezettek. Különösen előnyös ebben az esetben a dioktil-ftalát.

Szintén alkalmasak lágyítóként a benzoát-lágyítók, például a szukróz-benzoát, dietiléneglikol-dibenzoát és/vagy dietiléneglikol-benzoát, melynél minden hidroxilcsoport 50 - 95 %-át észteresítették, a foszfát-lágyítók, pl. a t-butilfenil-difenil-foszfát, polietiléneglikolok és azok származékai, például a poli(etiléneglikol) difenil-étere, folyékony gyanta-származékok, pl. a hidrált gyanta metil-észtere, növényi és állati olajok, zsírsavak glicerín-észtere és azok polimerizációs termékei.

A találmány keretein belül adalékanyagként alkalmazható stabilizátorokhoz vagy antioxidánsokhoz tartoznak a nagy molekulatömegű (M_n) gátolt fenolok, polifunkcionális fenolok ill. kén- és foszfortartalmú fenolok. A találmány keretein belül adalékanyagként alkalmazható fenolok például a következők: 1,3,5-trimetil-2,4,6-trisz[3,5-di-terc-butil-(4-hidroxi-benzil)]-benzol; pentaeritrit-tetrakis-3-[3,5-di-terc-butil-(4-hidroxi-fenil)]-propionát; n-okta-decyl-[3,5-di-terc-butil-(4-hidroxi-

fenil)]-propionát, 4,4-metilén-bisz(2,6-di-terc-butil-fenol); 4,4-tio-bisz(6-terc-butil-o-krezol); 2,6-di-terc-butil-fenol; 6-(4-hidroxi-fenoxi)-2,4-bisz(n-oktil-tio)-1,3,5-triazin; di-n-oktadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-foszfónát; 2-(n-oktiltio)etil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzonát; és szorbit-hexa[3-[3,5-di-tert-butil-(4-hidroxi-fenil)]-propionát].

Fotostabilizátorokként például azok az anyagok alkalmasak, melyek a kereskedelemben Thinuvin® (gyártó: Ciba Geigy) néven kaphatók.

Annak érdekében, hogy bizonyos tulajdonságokat váltakoztathassunk, a találmány szerinti ragasztóanyagok közé további adalékanyagok vehetők. Ezek között például olyan festékek lehetnek, mint a titándioxid, olyan töltőanyagok, mint a talkum, az agyag és hasonlóak. A találmány szerinti ragasztóanyagok adott esetben tartalmazhatnak csekély mennyiségű termoplasztikus polimert vagy kopolimert, például etilén-vinil-acetátot (EVA), etilén-akrilsavat, etilén-metakrilátot és etilén-n-butil-akrilát-kopolimert, mely anyagok a ragasztóanyagnak pótlólagos rugalmasságot, nyújthatóságot és erőt kölcsönöznek. Ugyancsak lehetséges és jelen találmány keretei között előnyös, hogy bizonyos hidrofíl polimereket adagoljunk, például polivinil-alkoholt, hidroxietil-cellulózt, hidroxipropil-cellulózt, polivil-metilétert, polietilén-oxidot, polivinil-pirrolidont, poletil-oxazolinot illetve keményítőt vagy cellulóz-észtert, különösen olyan acetátokat, melyek szubsztitúciós foka kevesebb, mint 2,5, ami a ragasztóanyagok nedvesíthetőségét növeli.

A találmány szerinti ragasztóanyagok ezen kívül tapadó-

gyantát is tartalmazhatnak. Alkalmas tapadó-gyanta pl. a szénhidrogén-gyanta, különösképpen a C5- vagy C9-gyanta vagy C5-gyantával módosított C9-gyanta. Tapadó-gyantaként történő alkalmazásra megfelelőek továbbá a tiszta szénhidrogén-monomer alapon működő gyanták, például olyanok, melyek sztirol, α -metil-sztirol és vinil-toluol polimerizációjával nyerhetők. A megnevezett szénhidrogén-gyanták részben vagy teljesen hidrálhatók.

Szintén alkalmasak tapadó-gyantaként az olyan természetes gyanták, mint a balzsamgyanta, mely például a fákból nyerhető, vagy a tall-gyanta, amely a papírgyártás során keletkezik. A természetes gyanta a fent megnevezett formában, mint tapadó-gyanta alkalmazható, lehetséges azonban, hogy az észterezés után a megfelelő polifunkcionális alkoholokkal észteresítve, mint pentaeritrit-észter, glicerín-észter, dietilén-glikol-észter, trietilén-glikol-észter vagy metil-észter formájában alkalmazzuk.

Tapadó-gyantaként éppúgy alkalmasak a politerpén-gyanták. A terpének a gyantasavak természetes oldószerüktől való elválasztásánál keletkeznek, és politerpén-gyantává polimerizálódnak. Szintén tapadó-gyantaként alkalmazhatók a politerpén-gyantákból fenol-módosítással nyerhető terpénfenol-gyanták.

Jelen találmány tárgya egy poliuretán vegyület előállítására irányuló eljárás, az 1-7. szabadalmi igénypontok egyike szerint, melynél legalább két komponens, A és B egymással reakcióra lépnek, ahol

- g) A-komponensként egy poliuretán-prepolimert alkalmazunk, amely legalább egy poliol-komponens legalább két, legalább difunkcionális, különböző izocianáttal

történő átalakításával nyerhető, és

- h) B-komponensként pedig egy legalább difunkcionális keményítőt használunk, amely molekulánként legalább két, az izocianát-csoportokkal reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezik,

és az izocianát-csoportok aránya az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoportokhoz képest nagyobb, mint kb. 0,75 és kisebb, mint kb. 1,15.

A találmány tárgya továbbá egy találmány szerinti poliuretán vegyület ragasztóanyagként történő alkalmazása, különösen a csomagolóiparban az anyagok laminált rétegfelhordásához, pl. dobozgyártásnál a papír bevonásához, pl. öntapadós etikettek gyártásához, fóliák és csomagolóanyagok bevonásához, pl. az újraárazható csomagolóanyagok előállításához, valamint kasírozásnál.

A találmány további tárgyát újr felhasználható csomagolóanyagok képezik, amelyeket egy találmány szerinti poliuretán vegyület felhasználásával állítottak elő.

A találmányt a következő példákon keresztül megvilágítjuk, melyeknek azonban nincs korlátozó jellegük.

Példák

A használt rövidítések listája:

DPG = dipropilénglikol

PPG1 = polipropilénglikol, 109-es OH-számmal

PPG2 = polipropilénglikol, 250-es OH-számmal

PPG3 = TMP-vel indított polipropilénglikol, OH-szám kb. 256

TDI = toluilén-diizocianát (2,4-izomer)
MDI = 4,4'-difenil-metán-diizocianát
PE1 = izoftálsav/ftálsav/adipinsav/dietilénglikol/
neopentilglikol/dipropilénglikol alapú poliészter
3:2:50:30:5:20 tömegarányban, OH-szám kb. 130
PE2 = izotftálsav/ftálsav/adipinsav/dietilénglikol/propilén-
glikol alapú poliészter, 30:10:20:30:10 tömegarányban
NCO = izocianát-csoport-tartalom
MV = keverési arány
VH = kötési tapadás
SNH = pecsétvarrat-tapadás
LDPE = polietilénfólia LDPE-ből, vastagság: kb. 30 μm , cég: M&W
PET₁₂° = polietilén-tereftalátfólia, vastagság: kb. 12 μm ,
cég: Mitsubishi
PETP₁₂° = megnyújtott polietilén-tereftalátfólia, vastagság: kb.
12 μm , cég: Mitsubishi
PE_{K088} = LLDPE/LDPE-Blend, vastagság: kb. 70 μm ,
cég: Mildenberger és Willing

Az 1 - 12. példák esetében az A- és B-komponensek a találmányban megadott módon kerültek előállításra. Az 1. gyanta összehasonlításként szolgál.

A következő A-komponenseket alkalmaztuk:

1. sz. táblázat: A-komponensek

Tömeghányad %-ban			
nyersanyag	1. gyanta	2. gyanta	3. gyanta
PE1	15	31	
PPG3			6
PPG1	15	33	62
PPG2	14	9,6	5,5
TDI	-	24	24
MDI	56	2,4	2,5
NCO	17%	4,2%	4,8%

A következő B-komponenseket alkalmaztuk:

2. sz. táblázat: B-komponensek

nyersanyagok	tömegrészek		
	1. keményítő	2. keményítő	3. keményítő
PE1	10	40	10
PE2	30	-	10
PPG1	-	40	30
PPG2	5	-	30
PPG3	-	10	-
DEG	-	-	20

Az A- és B-komponenseket az alábbiakban megadott körülmények között összekevertük és a megfelelő fóliára felvittük. Körülbelül 14 nap kiszáradási idő után mértük fel a kötéseket.

3. sz. táblázat: mérési eredmények

kötés sz.	Kötés fel- építése	PU- összetétel	VH[N/15 mm]	VH[N/15 mm] 10-szeres nyitás, zárás után
1.	PET _{12μ} /PE _{K088}	3.gyanta, 1.keményítő MV: 6:1	3,1 PET- leszakadás	0,2 ragasztó- anyag PE-re
2.	PET _{12μ} /PE _{K088}	3.gyanta, 1.keményítő MV: 5:1	2,1 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
3.	PET _{12μ} /PE _{K088}	2.gyanta, 2.keményítő MV: 6:1	3,3 PET- leszakadás	0,2 ragasztó- anyag PE-re
4.	PET _{12μ} /PE _{K088}	2.gyanta, 2.keményítő MV: 5:1	3,3 PET- leszakadás	0,2 ragasztó- anyag PE-re
5.	PETP _{12μ} /LDPE	2.gyanta, 2.keményítő MV: 4:1	2,0 ragasztóanyag mindkét olda- lon	1,0 ragasztóanyag mindkét olda- lon
6.	PET _{12μ} /PE _{K088}	3.gyanta, 1.keményítő MV: 6:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
7.	PETP _{12μ} /LDPE	3.gyanta, 1.keményítő MV: 5:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
8.	PETP _{12μ} /PE _{K088}	3.gyanta, 1.keményítő MV: 5:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
9.	PETP _{12μ} /LDPE	3.gyanta, 1.keményítő MV: 5:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
10.	PETP _{12μ} /PE _{K088}	3.gyanta, 1.keményítő MV: 6:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
11.	PETP _{12μ} /LDPE	2.gyanta, 2.keményítő MV: 6:1	2,2 ragasztó- anyag PE-re	0,2 ragasztó- anyag PE-re
12.	PETP _{12μ} /LDPE	1.gyanta, 3.keményítő MV: 100:70	PET- nyúlás	---

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Poliuretán vegyület, amely két komponens, A és B átalakításával hozható létre, ahol

- a) A-komponensként legalább egy, A1 poliuretán-prepolimert alkalmazunk, amely egy poliol-komponensnek legalább két, legalább difunkcionális, különböző izocianáttal történő átalakításával állítható elő, és
- b) B-komponensként egy legalább difunkcionális keményítőt alkalmazunk, amely molekulánként legalább két, az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezik,

ahol az izocianát-csoportoknak az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoportokhoz viszonyított aránya nagyobb, mint 0,75 és kisebb, mint 1,15.

2. Az 1. igénypont szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy az izocianát-csoportok aránya az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoportokhoz viszonyítva nagyobb, mint 1 - 1,15.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy a legalább két, difunkcionális, különböző izocianátként TDI és MDI kerül felhasználásra.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy a poliol-komponensek funkcionalitása 2,0 és 2,3 között van.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy poliol-komponens legalább egy poliésztert és legalább egy poliétert tartalmaz.

6. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy poliol-komponens legalább egy poliésztert, legalább egy difunkcionális poliétert és legalább egy trifunkcionális poliétert tartalmaz.

7. Az 1 - 3. igénypontok bármelyike szerinti poliuretán vegyület, azzal jellemezve, hogy az A-komponens az A és B komponensek összekeverése előtt 2-8 tömeg% NCO-csoportot tartalmaz.

8. Eljárás egy 1-7. igénypont szerinti poliuretán vegyület előállítására, azzal jellemezve hogy legalább két komponenst, A-t és B-t egymással reakcióba hozunk, ahol

a) A-komponensként legalább egy olyan poliuretán-prepolimert alkalmazunk, amelyet legalább egy poliol-komponensnek legalább két, legalább difunkcionális, különböző izocianáttal történő átalakításával állítunk elő, és

b) B-komponensként egy legalább difunkcionális keményítőt alkalmazunk, amely molekulánként legalább két, az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes funkcionális csoporttal rendelkezik,

és az izocianát-csoportok aránya az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes, funkcionális csoportokhoz viszonyítva nagyobb, mint 1 és kisebb, mint 1,15.

9. Egy 1-7. igénypont bármelyike szerinti vagy 8. igénypont szerint előállított poliuretán vegyület alkalmazása ragasztóanyagként.

10. Újralezárható csomagolás, amely egy 1 - 7. igénypontok bármelyike szerinti vagy egy 8. igénypont szerint előállított poliuretán vegyület felhasználásával készült.

— rajz véget —
Hath.

A meghatalmazott:

ifj. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 117.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1095