



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208984

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 07 79
(21) (PV 4615-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/17
C 08 L 75/04

(75)

Autor vynálezu

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

(54) **Alkanolaminokarbamátová prodlužovadla pro termoreaktivní systémy**

Jedná se o použití prodlužovadel pro termoreaktivní systémy, vhodné pro vytváření nánosů, nátěrů, spojovacích vrstev, případně samonosných vrstev z fólií. Elastické polyuretanové vrstvy lze výhodně aplikovat ve výrobě plastických kůží pro různé účely, zejména v obuvnictví, čalounictví, galanterii a oděvnictví.

Prodlužovadlo podle vynálezu obsahuje alkanolaminy alifatické, cykloalifatické nebo aromatické řady s jednou nebo více aminoskupinami a s jednou nebo více hydroxylovými skupinami, jehož aminoskupiny jsou blokovány kyslíčnickem uhličitým a jsou směsí alespoň dvou alkanolaminů s aminoskupinami blokovány kyslíčnickem uhličitým.

Vynález se týká alkanolaminkarbamatových prodlužovadel pro termoreaktivní systémy, která jsou vhodná do směsí pro vytváření nánosů, nátěrů, spojovacích vrstev, případně samonosných vrstev a fólií.

Použití polyaminů pro prodlužování řetězců polyuretanů je dostatečně známo. Pro vysokou reaktivitu polyaminů s izokyanátovými skupinami nelze při aplikacích v bezrozpuštědlových systémech polyaminy použít, pokud není jedna z reaktivních skupin blokována. Je známo, že skladovatelnost adjustovaných systémů obsahujících blokováné předpolymery a neblokované polyaminy, je problematická, neboť homogenní systém vlivem obnovující se rovnováhy

– izokyanátová skupina + blok. činidlo $\rightleftharpoons$ blok. činidlo – izokyanátová skupina

se podle typu blokovacího činidla rychleji či pomaleji vytvrzuje. Nepříjemným důsledkem této reakce je zvyšující se viskozita směsi, která se po čase stává nevhodnou pro zpracování.

Nevýhody měnící se viskozity hotové směsi lze řešit použitím systému, obsahujícího neblokované předpolymer a kyslíčnickem uhličitým blokováné polyaminové prodlužovadlo – karbamát. Protože polyaminkarbamat je v předpolymeru nerozpustný a tvoří heterogenní směs, jsou tyto adjustované směsi v oblastech hermeticky uzavřených neomezeně skladovatelné za normálních skladovacích podmínek. Jejich nevýhodou však je, že preparace karbamátů musí být prováděna samostatným postupem a k dosažení hladkých povrchů teplem vytvrzených plochých útvarů je nutno používat směsí polyaminů případně polyaminkarbamatů o širší distribuci částic.

V případě, že se připravují karbamáty polyaminů přímo v prostředí, v němž se budou používat, např. v polyolech, dochází vždy při přípravě směsi k enormnímu zvýšení viskozity směsi, která naznačuje, že došlo k částečnému prodloužení předpolymeru.

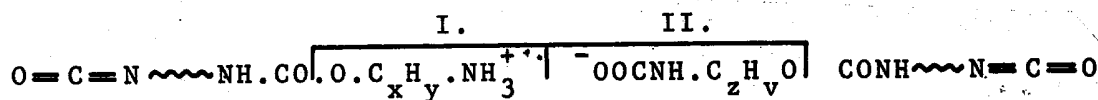
Konečně také samotné karbamáty polyaminů,

pokud jsou připraveny ve velmi jemné formě, energicky zvyšují viskozitu směsi pro nanášení i když se zabráni fyzikálním či chemickým zásahem jakémukoliv prodloužení předpolymeru. Je sice možné připravit polyaminkarbamáty v polyolech a tuto směs jako takovou používat k nanášení, takže s růstem viskozity pro nanášení není třeba počítat, v takovém případě je však vyloučena výhoda jednoduché manipulace s jednosložkovou směsí a je nutno používat složitá dávkovací a míchací zařízení. Ostatně i v tomto případě je nutno počítat s nutností používat jen polyaminy s malou molekulovou hmotností, protože polyaminy s vyšší molekulovou hmotností dávají velmi objemné sraženiny.

Nevýhody, jimiž se vyznačují polyaminová prodlužovadla odstraňují prodlužovadla pro reaktivní systém podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje alkanolaminy alifatické, cykloalifatické nebo aromatické řady s jednou nebo více aminoskupinami a s jednou nebo více hydroxylovými skupinami, jehož aminoskupiny jsou blokovány kyslíčnickem uhličitým.

Protože jako prodlužovadla lze s výhodou použít aminoalkoholů s více funkčními skupinami, lze získat po vytvrzení nánosů zesíťované materiály s vynikajícími fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Vícefunkční alkanolaminy, převedené blokováním aminoskupin kyslíčnickem uhličitým na alkanolaminkarbamáty, vykazují při tepelné deblokaci různou reaktivitu primárních a sekundárních aminoskupin, ovlivňovanou nejen různou teplotou rozkladu podle funkčnosti, ale i polohou v molekule aminoalkoholu.

Další výhodou některých alkanolaminkarbamatů je, že nevytvářejí při přípravě v polyolech suspenze, ale emulze, které při převádění polyolu na předpolymer přecházejí do roztoku. Kdyby to bylo způsobeno navázáním molekul karbamátů alkanolaminů na molekuly předpolymeru přes OH skupiny původního aminoalkoholu např.



kde:

I = zbytek alifatického, cykloalifatického nebo aromatického alkanolaminu

II = zbytek některého dalšího použitého alkanolaminu z alifatické, cykloalifatické nebo aromatické řady

x = počet atomů uhlíku v alkanolaminu I

y = počet atomů vodíku v alkanolaminu I

z = počet atomů uhlíku v alkanolaminu II

v = počet atomů uhlíku v alkanolaminu II

byla by reaktivní složka polyuretanové kompozice vlastně monolitická, ale řetězec předpolymeru by se prodloužil nejméně na dvojnásobek. To však odporuje skutečnosti, že viskozita adjustované směsi je nízká, zpravidla jen o málo vyšší než

viskozita samotného předpolymeru a také to nesouhlasí s výsledky analyz, které prokazují, že v hotové termoreaktivní směsi je jedna hydroxylová skupina volná. V tomto případě to musí být – hydroxylová skupina alkanolaminkarbamátu, která je stericky chráněna před izokyanátovou skupinou tak, že je zcela inaktivní, jak nasvědčují konstantní viskozity měřené během skladování.

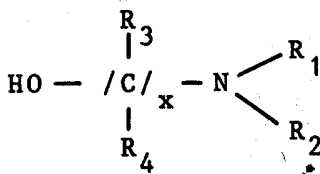
Mikroskopická pozorování adjustovaných směsí ukazují, že při reakci izokyanátů s polyoly se nadto vytváří prostředí, v němž je alkanolaminkarbamat zcela, nebo z větší míry rozpustný, neboť disperzní charakter směsi evidentně mizí. To dále zvyšuje skladovatelnost směsí, kterým nehrozí sedimentace dispergovaných částic ani jejich aglomerace.

Alkanolaminkarbamáty, připravené jako individuala jsou většinou látky viskozni, medovité konzistence a lze je snadno vmíchat do epoxidových pryskyřic, kde mohou být součástí směsí, vytvrditelných teplem.

Adukty alkanolaminkarbamatů s předpolymery končenými izokyanátovými skupinami, poskytují po vytvrzení hladké nánosy, jejichž tvorba je v širokém teplotním rozmezí ovlivněna stupňovitým narůstáním viskozity, tak jak se deblokují podle funkcionality aminoskupiny a nakonec proběhne i reakce - OH alkanolu s předpolymerem.

Výhody polyaminkarbamatových i alkanolaminkarbamatových prodlužovadel spojuje v sobě prodlužovadlo, které je jejich směsí. Polyaminová složka zajišťuje výborné pevnostní vlastnosti vytvrzených útvarů, zatím co alkanolaminová složka má podíl na vytváření zcela hladkých povrchových nánosů.

Prodlužovadlo podle vynálezu lze připravit adicí kyslíčnicku uhličitého v bezvodém prostředí na aminoalkoholy alifatické, cykloalifatické i aromatické řady typu



kde R_1, R_2 jsou H , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9



R_3 je H , CH_3 , C_2H_5 , $\text{---CH}_2\text{OH}$

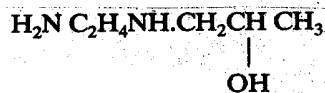
R_4 je H , CH_3 , $\text{---CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

a $x = 2-6$

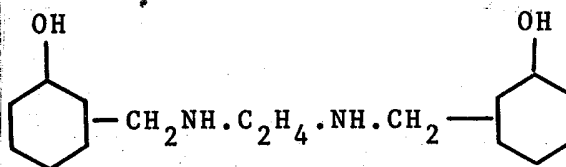
y = 2,3

z = 2-4,

jejichž aminoskupiny jsou blokovány kyslíčnickem uhličitým, s výhodou pak na alifatické polyaminalkoholy jako je např. etanolamin, dietanolamin, aminoethylisopropanolamin



aminoetyletanolamin $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{OH}$ ale i na aromatické etylendiiminodi (o-kresol)



Prodlužovadlo podle vynálezu je možno s výhodou použít jako jednu z reaktivních složek zejména u polyuretanových systémů.

Termoreaktivní systémy obsahující prodlužovadlo podle vynálezu je možno výhodně využít při přípravě odlévaných, nanášených nebo máčených vrstev, které lze použít po vytvrzení jako odlitky, ochranné izolační nebo krycí tvrdé i měkké nánosy, spojovací nebo samonosné vrstvy, případně vrstvy laminované, pro tvrdé i měkké pěnové hmoty tepelnou a elektrickou izolaci, jako výplňové hmoty pro samonosné konstrukce z kovů, dřeva i plastů, v izolační technice k obkládání chladniček či zásobníků teplé a studené vody. Elastické polyuretanové vrstvy lze výhodně aplikovat ve výrobě plastických kůží pro různé účely, zejména v obuvnictví, čalounictví, galanterii a oděvnictví.

Pro bližší objasnění předmětu vynálezu slouží několik následujících příkladů:

Příklad 1

Do 100 hmotnostních dílů bezvodého metylalkoholu se vmíchá 30 hmotnostních dílů dietanolaminu o molekulové hmotnosti 105,14 a v míchané nádobě se probublává kyslíčnickem uhličitým za vzniku bílé krystalické sraženiny karbamátu s molekulovou hmotností 127,14. Po vymizení alkalické reakce je směs zfiltrována, promyta bezvodým metanolem, sušena při 40 °C a po přemletí proseta přes síto s velikostí otvorů 0,02 mm.

Do 100 hmotnostních dílů předpolymeru, připraveného z polyoxipropylenglykolu a difenylmetandiizokyanátu, s obsahem 3,3 izokyanátových skupin se přidá 3,33 hmotnostních dílů dietanolaminkarbamatů, 0,01 hmotnostních dílů dibutylcindilaurátu, 20 hmotnostních dílů jemně sraženého uhličitánu vápenatého, 1,5 hmotnostních dílů silikonové povrchově aktivní látky a 0,5 hmotnostních dílů pigmentu ze skupiny ftalocyaninových barviv. Po důkladné dispergaci všech komponentů se směs natře na separační papír a po vytvrzení 4 minuty při 160 °C poskytne nelepivý, hladký plochý útvar s pevností v tahu 2,4 MPa, tažností 295 % a pevností v dalším trhání 5,8 N/mm.

Příklad 2

Do 200 hmotnostních dílů polyoxipropylenglykolu s molekulovou hmotností 2000 bylo přidáno 7 hmotnostních dílů aminoetyletanolaminu a 1 hmotnostní díl silikonového povrchově aktivního činidla. Za míchání se směs probublává kyslíčnickem uhličitým, sušeným přes molekulární síto 4A tak dlouho, až je reakce na aminoskupiny negativní. Pak se do směsi vnese směs 17 hmotnostních dílů toluendiizokyanátu a 25,6 hmotnostních dílů

208984

diisocyanátu s přidavkem 0,01 hmotnostního dílu oktoátu cínatého a 0,1 hmotnostního dílu metylmorfolinu. Směs se míchá po dobu 20 minut a pak se ponechá při 30 °C reagovat po dobu 12 hodin.

K takto vzniklé směsi se přidá 10 hmotnostních dílů jemně sráženého síranu barnatého, 7 hmotnostních dílů jemně mletého kaolinu a 3 hmotnostní díly mastku, prosetého přes síto s velikostí ok 0,06 mm. Po přidání 2 hmotnostních dílů jemného práškového pigmentu se směs promíchává při 150 otáčkách za minutu 30 minut a plní do nádob, pod jejichž víko se před uzavřením naplní suchý dusík. Směs o viskozitě 32,5 Pas při 30 °C měla za 23 dnů viskozitu 32,3 Pas při teplotě 30 °C.

Směs byla nalita v tenké vrstvě na tenkostěnný tvarovaný kovový odlitek, který byl po polevu ohřát 160 °C proudem teplosného média zevnitř. Polev se vytvrdil během 2 minut a poskytl po sejmutí z formy přesnou kopii jemných detailů formy, vnější povrch byl hladký a lesklý, tvarovaný útvar samotný byl jemně porézní s pravidelnou velikostí otevřených pórů, nelepivý a elastický.

Příklad 3

Postupem uvedeným v příkladu 1 se připraví aminoethylizopropanolaminkarbamat, který po odstranění metylalkoholu je sušen za vakua 130 Pa při teplotě 30 °C po dobu 12 hodin. Získá se medovitá viskozí kapalina s H ekvivalentem 48,7.

Naváží se 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 190, do ní se vmíchá za normální teploty 25,6 hmotnostních dílů aminoethylisopropanolaminkarbamátu. Směs se nalévá do dutiny v hliníkové formě, vyhřáté na 160 °C, do níž jsou fixovány součástky, určené k zalití. Po vytvrzení, které nastalo během 20 minut, byl získán tuhý, tvrdý napěněný blok s tvarovou stálostí dle Martense 120 °C a měrnou hmotností 763 kg/m³.

Příklad 4

Do 1000 hmotnostních dílů směsi polyoxipropy-

lenglykolu a polybutylenadipátu v poměru 4 : 1 s průměrnou molekulovou hmotností 1800 se přidá směs 21 hmotnostních dílů aminopropanolu a 10,5 hmotnostních dílů dietanolaminu. Po přidání silikonového povrchově aktivního činidla v množství 10 hmotnostních dílů se do směsi za míchání zavádí kysličník uhličitý, sušený průchodem přes silikagel a pentoxid fosforu. Zavádění se provádí za míchání při 200 otáčkách za minutu tak dlouho, až je reakce

na aminoskupiny neutrální. Vzniklá směs alkanolaminkarbamatů v polyolech se ochladí na 10 °C, načež se přidá 195 hmotnostních dílů toluendiizokyanátu, které se nechají reagovat za chladu po dobu 1/2 h. Pak se teprve přidá směsný katalyzátor, složený z 500 hmotnostních dílů N-methylmorfinu, 500 hmotnostních dílů dimetyletanolaminu a 200 hmotnostních dílů trietylendiaminu, v množství 12 hmotnostních dílů a ponechá se působit za laboratorní teploty po dobu 48 hodin.

Takto připravená směs se natřela stěrkou se štěrbínou 0,3 mm na separační papír a po vytvrzení při teplotě 160 °C dala za 4 minuty nelepivý útvar s naplněnou strukturou, měkký elastický a hladký, vhodný ihned k laminaci.

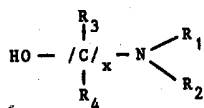
Příklad 5

Do 1670 g polypropylenglykolu s mol. hmotností 2000 bylo přidáno 20 g 1,2diaminoetanu a 20 g aminoetyletanolaminu a za míchání se směs probublávala kysličníkem uhličitým, sušeným přes molekulární síto 4A°, až byla reakce na aminoskupiny negativní. Pak bylo přidáno 291 g toluendiisokyanátu, 0,2 g dibutylcindilaurátu a 2 g metylmorfolinu. Směs byla míchána ještě 60 minut a pak za teploty místnosti reagovala ještě 10 hodin.

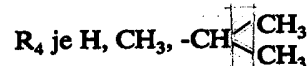
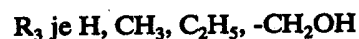
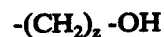
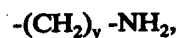
Do 100 g takto připravené směsi bylo vmícháno 20 g kaolinu a 2 g barevného batche, složeného ze 3 hmotnostních dílů silikonové povrchově aktivní látky a 1 hmotnostního dílu ftalocyaninového pigmentu. Směs byla natřena na separační papír natírací špachtlí se štěrbínou 0,3 mm. Po vytvrzení za 4 minuty při 120 °C vznikl nelepivý, hladký útvar, který byl elastický a propustný pro vodní páry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Alkanolaminkarbamatová prodlužovadla pro termoreaktivní systémy, vyznačená tím, že obsahují alkanolaminy alifatické, cykloalifatické nebo aromatické řady typu



kde R₁, R₂ jsou H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉



a x je 2-6

y je 2,3

z je 2-4,

jejich aminoskupiny jsou blokovány kyslíčkem uhličitým.

2. Prodlužovadla podle bodu 1, vyznačená tím, že jsou směsí alespoň dvou alkanolaminů s aminoskupinami blokovány kyslíčkem uhličitým.