



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 574

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 09 04 80
(21) PV 2408-80

(51) Int. Cl.³ C 08 G 18/83

(40) Zverejnené 29 05 81
(45) Vydané 01 1 82

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSo., NOVÁKY
JAMBRICH MARTIN doc. ing. DrSo., BRATISLAVA
DIAČIK IVAN ing. DrSo., SVIT
SMĚLÝ ZDENĚK ing. CSo., GOTTWALDOV

KARÁSEK OTAKAR ing., GOTTWALDOV
KOMORA LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA a
STŘEŠINKA JOZEF ing. CSo., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby hydrofilných a/alebo hydrofilizovaných makromolekulových materiálov

Hydrofilné a/alebo hydrofilizované makromolekulové materiály na báze polyuretánov, polyéterových a/alebo polyesterových predpolymérov sa robia za spolupôsobenia modifikátorov a prípadne spracovateľských pomocných látok tak, že k týmto východiskovým surovinám, obsahujúcim v molekule aspoň jednu z funkčných skupín -NCO, -NH₂, -NH, -OH, -COOH, sa pridá polyetylénglykol o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 6000 a/alebo alkalirozpustný derivát celulózy (hydroxyetylcelulóza, metylhydroxypropylcelulóza, karboxymetylcelulóza) v množstve 1 až 50 % hmot. Nechá sa za tepla (40 až 200 °C), spravidla za miešania, reagovať, prípadne ešte navyše sa pridá alifatický (1,6-hexametyléndiizokyanát) alebo aromatický diizokyanát (4,4'-difenylnmetándiizokyanát, toluéndiizokyanát) a potom po zreagovaní aspoň 70 % izokyanátových skupín sa vytvorený materiál ďalej upravuje alebo spracuje na finálny výrobok.

Vynález sa týka výroby hydrofilných a/alebo hydrofilizovaných materiálov na báze dostupných petrochemických surovín a medziproduktov a prípadne aj modifikovaných prírodných polymérov, pričom spôsob umožňuje regulovať stupeň hydrofilnosti finálnych materiálov a možno ho uskutočňovať na bežnom výrobnom zariadení.

Známa je (franc. pat. 2 250 793) hydrofilizácia hydrofóbných podložiek ponorením hydrofóbnnej podložky do roztoku hydrofilných monomérov v dôsledku čoho sa polymerizuje alebo kopolymerizuje hydrofilný monomér vo vnútri hydrofóbnnej podložky, ako aj kontaktovaním polymérov s monomérmi za spolupôsobenia senzibilizátorov a ožiarovania (NSR pat. 2 625 389) alebo jednoducho elektrolytickou hydrofilizáciou v elektropokovávacom kúpeli (aut. osved. ZSSR 524 820). Ďalej príprava hydrofilného hubovitého polyméru obsahujúceho akrylonitril rozpustením polyméru v kyseline dusičnej (USA pat. 4 021 382). Takto však možno pripravovať materiály s pomerne obmedzenými technickými a úžitkovými vlastnosťami. Zaujímavé sú tiež hydrofilné membrány, vhodné napr. na transport chloridu sodného a vody, pripravované kopolymerizáciou hydrofóbného a hydrofilného monoméru /Kopeček J., Vacík J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 854 (1973)/, ako aj hydrofilný polyvinylchlorid, pripravený mechanicko-chemickou kopolymerizáciou s N-vinylpyrolidónom v roztoku cyklohexanónu /Rakitjanskij V., Zarubenko R. M.: Nauč. Tr. Mosk. Technol. Inst. Lechk. Promyšlenosti 41, 153 (1977)/. Ďalej, hydrofilné penomateriály s trojrozmernou bunkovou štruktúrou sa pripravujú reakciou zmesi pozostávajúcej z predpolyméru s koncovými izokyanátovými skupinami, polyizokyanátmi a vodou (USA pat. 4 137 200). Avšak aj tieto varianty sledujú pomerne úzko zamerané aplikačné účely a posledný si jednak žiada veľmi presné dávkovanie jednotlivých komponentov, jednak môže dôjsť k predčasnemu zosieteniu takto hydrofilizovaných materiálov.

Prednosti mnohých známych hydrofilných a hydrofilizovaných materiálov zachováva a ďalšie nové umožňuje získať spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby hydrofilných a/alebo hydrofilizovaných makromolekulových materiálov na báze polyuretánov, hlavne polyuretánmočovín, polyéterových a/alebo polyesterových predpolymérov, spravidla za spolupôsobenia modifikátorov a spracovateľských pomocných látok, uskutočňuje tak, že k východiskovému, spravidla hydrofóbnemu polyuretánu a/alebo predpolyméru, obsahujúcemu v molekule a/alebo v makromolekule aspoň jednu z funkčných skupín $-NCO$, $-NH_2$, $>NH$, $-OH$, $-COOH$, sa pridá polyetylén glykol o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 6 000 a/alebo alkalirozpustný derivát celulózy, v množstve 1 až 50 % hmot. na východiskový polyuretán a/alebo predpolymér, s ktorými sa zhomogenizuje a nechá zreagovať, prípadne sa napomáha želatinizáciou, s výhodou navyše sa pridá 0,2 až 20 % hmot. alifatického a/alebo aromatického diizokyanátu alebo zmesi diizokyanátov za miešania, pri teplote 40 až 200 °C, pričom po zreagovaní aspoň 70 % izokyanátových skupín sa vytvorený hydrofilný a/alebo hydrofilizovaný materiál ďalej upravuje alebo spracuje na finálny výrobok.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu, ktorým možno vyrábať hydrofilné a/alebo hyd-

rofilizované makromolekulové materiály so širokou škálou fyzikálno-mechanických, chemických a úžitkových vlastností je jednak surovínová dostupnosť hydrofilných komponentov, či už na báze petrochemických alebo prírodných surovín, jednak možnosť regulácie a pritom dostatočná stabilita hydrofilných vlastností. Súvisí to so skutočnosťou, že parciálne viazané hydrofilizujúce komponenty sa prakticky vodou neextrahujú. Tým si materiály zachovávajú nielen hydrofilitu, ale aj stabilitu mechanických vlastností. Ďalšou výhodou je pomerne vysoká termická stabilita takto vyrobených hydrofilných alebo hydrofilizovaných materiálov, ako aj možnosť ich finálnej úpravy v závislosti od cieľov aplikácie.

Ako modifikátory a pomocné spracovateľské látky prichádzajú do úvahy vonkajšie a vnútorné mazadlá, komonoméry, katalyzátory éterifikácie, esterifikácie a kopolymerizácie, plnidlá, soli, kovové a nekovové prášky, pigmenty, farbivá, nadúvadlá, prášky homopolymérov a kopolymérov, napr. vinylových polymérov a kopolymérov, antistatiká a antipyrény.

V prípade polyetylén glykolov, resp. polyetoxamérov, je zapotreby dbať, aby neobsahovali pozoruhodnejšie množstvá prímiesí zásad a vody. Z alkaliozypustných derivátov celulózy najvhodnejšie sú vodorozpustné deriváty celulózy, najlepšie v práškovej forme.

Ako alifatické a/alebo aromatické diizokyanáty prichádzajú do úvahy 4,4'-difenylnmetándiizokyanát (MDI), toluéndiizokyanát (TDI), napr. izomér 2,4- alebo zmes izomérov, 1,6-hexametyléndiizokyanát (HDI), 1,5-naftyléndiizokyanát (NDI), 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenyldiizokyanát, 3,3'-dimetyl-4,4'-bifenyldiizokyanát ap.

Pod ďalšou úpravou vytvoreného hydrofilného a/alebo hydrofilizovaného materiálu sa rozumie napr. pridávanie ďalších modifikátorov a spracovateľských látok, prípadne tiež vody, s cieľom využiť zvyškové -NCO skupiny na tvorbu -NH₂ skupín, primiešavanie ďalších polymérov, formovanie, lakovanie ap.

Ďalšie podrobnosti a výhody spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Predpolymér s obsahom 1,8 % hmot. voľných -NCO skupín sa získa reakciou 200 g polyetylén glykoladipátu s 37,5 g 4,4'-difenylnmetándiizokyanátu (MDI) za miešania v dusíkovej atmosfére pri teplote 95 °C počas 20 min. Takto pripravený predpolymér sa vnesie do 500 cm³ vody s obsahom 0,01 % hmot. dispergátora (metylhydroxypropylcelulóza), vyhriatej na teplotu 70 °C. Za miešania pomocou vrtuľového miešadla (1 500 obrátok.min⁻¹) počas 5 min vypadáva z reakčného prostredia polymér - polyuretánmočovina vo forme bieleho prášku, ktorý sa premyje destilovanou vodou a vysuší pri teplote 60 °C za zníženého tlaku. Pri reakcii predpolyméru s vodou nedochádza len k reakcii -NCO skupín s vodou za vzniku -NH₂ skupín a oxidu uhličitého, ale aj ďalšej vzájomnej reakcii molekúl predpolyméru za vzniku ešte väčších makromolekúl polyméru. Pripravená polyuretánmočovina obsahuje 94 % hmot. podielu s veľkosťou zrna pod 0,4 mm (distribúciu zrnena možno meniť intenzitou miešania, množstvom a typom dispergátora a sčasti aj pomerom množstva predpolyméru

k vode s obsahom dispergátora). Polyuretánmočovina má sypnú hmotnosť 660 kg.m^{-3} , relatívnu viskozitu dimetylformamidového roztoku o konc. 1 % hmot. 2,356, rovnovážny točivý moment 1,8 Nm a teplotu plastifikácie 156 až 160 °C. Pomocou GPC stanovená mol. hmotnosť je 120 000, polyadičný stupeň približne 25 a obsah koncevých -NH_2 skupín 0,003 % hmot.

Potom jednak z predpolyméru s obsahom 1,8 % hmot. voľných -NCO skupín (pripravený reakciou polyetylenglykoladipátu so 4,4'-difenylmetándiizokyanátom) a vodorozpusťnej práškovej hydroxyetylcelulózy plastifikáciou pri 150 až 160 °C počas 5 min a jednak z polyuretánmočoviny a hydroxyetylcelulózy plastifikáciou na dvojvalcovom kalandri pri teplote 165 °C za spolupôsobenia montánneho vosku ako mazadla sa pripravujú hydrofilné makromolekulárne materiály vo forme fólií.

V prvom prípade na 10 hmot. častí predpolyméru sa pridá 1,25 hmot. časti vodorozpusťnej hydroxyetylcelulózy a 0,12 hmot. časti montánneho vosku. V druhom prípade sa na 10 hmot. častí polyuretánmočoviny pridá 1,25 hmot. časti vodorozpusťnej hydroxyetylcelulózy a 0,12 hmot. časti montánneho vosku. Získajú sa hydrofilné materiály. Zatiaľ čo prvá fólia dosahuje nasiakavosť vodou 15,5 % hmot. a táto po desiatich pokusoch extrakcie a nasiakavosti vodou poklesne na 14,3 % hmot. a vyextrahuje sa z fólie 1,1 % hmot., zrejme hydroxyetylcelulózy, druhá fólia dosahuje spočiatku nasiakavosť 24 % hmot. vody, ale táto postupne po desiatich extrakciách vodou poklesne na 17,0 % hmot. a vyextrahuje sa z fólie až 16 % hmot. materiálu. Je to zrejme spôsobené menšou väzbou hydroxyetylcelulózy na polyuretánmočoviny, zatiaľ čo v prvom prípade voľné -NCO skupiny predpolyméru sa spotrebujú aj na chemickú väzbu hydroxyetylcelulózy.

Príklad 2

Polyuretánmočovina pripravená podľa príkladu 1 sa použije na prípravu hydrofilných materiálov s využitím práškovej vodorozpusťnej hydroxyetylcelulózy, 4,4'-difenylmetándiizokyanátu ako čiastočného "zväzovadla" hydroxyetylcelulózy s polyuretánmočovinou a montánnym voskom ako mazadlom pri homogenizácii, reakcii a formovaní na dvojvalcoch pri teplote 165 °C. Poradie dávkovania jednotlivých komponentov: polyuretánmočovina spolu s mazadlom (montánnym vosk), po 3 min homogenizácie a reakcie na valcoch sa pridá hydroxyetylcelulóza a po ďalších 2 až 4 min 4,4'-difenylmetándiizokyanát (MDI). Po pridaní MDI sa hotové fólie sťahujú v rôznych časových intervaloch.

Zloženie a jednotlivé komponenty pripravovaných hydrofilných materiálov, výsledky ich nasiakavosti pri predbežnom ponorení do vody pri teplote miestnosti počas 1 až 3 h a vysušení povrchu fólie, ako aj extrahovateľnosti, teda strát, po prvom, druhom, šiestom, ôsmom a desiatom ponorení do vody a vysušení sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Hmot. časti dávkova- ných komponentov				Doba reak- cie po pri- daní MDI do stiah- nutia fólie (min)	Nasiakavosť fólie vodou v % po jednotlivých namá- čaniach						Straty hydrofilných fólií extrakciou v % po jednotli- vých namáčaniach					
Po- lyu- re- tán- močo- vina	Mon- tán- ny vosk	Hyd- roxy- etyl- celu- lóza	MDI		1	2	6	8	9	10	1	2	6	8	9	10
10	0,12	1,25	0,00	-	15,3	16,0	7,3	3,5	2,4	1,3	3,4	5,2	6,5	6,8	7,3	7,5
10	0,075	1,25	0,25	2	11,3	9,2	12,5	10,1	7,9	7,1	1,5	2,4	2,7	2,7	2,8	2,9
10	0,12	3,75	1,25	2	25,8	23,0	25,3	22,1	21,1	21,0	1,8	2,1	3,4	3,5	3,7	3,7
10	0,15	2,50	0,50	2	16,6	18,3	11,7	11,5	10,2	7,1	2,6	2,9	3,7	3,9	3,9	4,2
10	0,15	2,50	0,50	3	10,3	9,9	9,9	8,9	8,8	8,0	0,9	1,5	1,7	1,7	1,9	2,7
10	0,15	2,50	0,50	6	9,2	14,7	16,2	15,0	13,7	12,7	2,0	2,6	3,2	3,4	3,6	3,9
10	0,15	2,50	1,00	2	19,7	19,3	12,4	12,4	12,2	13,0	1,2	1,7	2,3	2,4	2,4	2,5
10	0,15	3,75	1,25	1	22,9	19,2	18,0	16,5	14,6	14,2	1,2	1,4	1,9	2,0	2,1	2,1
10	0,15	3,75	1,25	3	23,0	21,4	23,5	23,0	22,5	21,2	3,4	2,8	3,3	4,0	4,3	4,4
10	0,15	5,0	0,60	3	66,0	69,7	10,9	10,6	9,8	9,2	5,2	9,9	10,9	10,9	12,0	12

Príklad 3

Pri teplote 90 °C za miešania sa 50 g polyetylén glykolu o strednej molekulovej hmotnosti 625 nechá reagovať s 50 g 4,4'-difenylmetándiizokyanátu (teplota topenia 38 °C, obsah -NCO skupín 33,6 % hmot.) počas 30 min. Potom sa pridá 251,5 g polyéterpolyolu o strednej molekulovej hmotnosti 3 050 (hydroxylové číslo = 55,32 mg KOH/g; kyslosť = 0,053 mg KOH/g; peroxidy = 15,64 ppm; viskozita = 482,51 mPa.s) a celá reakčná zmes sa nechá za miešania reagovať ďalších 8 h. Získa sa elastický biely polymér.

Z tohto sa zoberie 50 g, pridá 0,5 g montáneho vosku a po 3 min želatinizácie na dvojvalcovom kalandri pri teplote 150 °C sa pripraví fólia (vzorka č. 1). V ďalšom sa pripraví fólia podobne ako v predchádzajúcom prípade, ale ešte v ďalšom počas ďalších 5 min sa vylišuje pri teplote 150 °C hrubšia fólia (vzorka č. 2). V treťom prípade sa k 50 g elastického polyméru pridá 0,5 g montáneho vosku a plastifikuje sa na dvojvalcovom kalandri počas 3 min pri teplote 150 °C. Potom sa pridá 1 g MDI, avšak po 3 min sa fólia z kalandrov nedá stiahnuť, preto po pridaní ďalších 50 g elastického polyméru sa fólia pripravuje lisovaním. Potom sa časti fólií použijú ako vzorky na stanovenie hydrofilnosti, resp. nasiakavosti vodou, ako aj strát extrakciou. Tak po 10 namáčaniach fólií

vo vode pri teplote miestnosti (každé namáčanie počas 2 až 3 h) vychádza, že fólia vzorky č. 1 absorbuje 8,6 % hmot. vody, pričom straty hmoty fólie dosahujú počas 10 meraní celkom len 0,3 %. V prípade lisovanej fólie vzorky č. 2 nasiakavosť vodou dosahuje 10,8 % hmot. a straty len 0,18 % a v prípade lisovanej fólie vzorky č. 3 absorpcia vody dosahuje 6,5 % a straty hydrofilného materiálu len 0,006 %.

Príklad 4

K predpolyméru špecifikovanému v príklade 1 s obsahom 1,8 % hmot. -NCO skupín sa na 10 hmot. častí predpolyméru pridá 0,15 hmot. časti montánneho vosku, 1 hmot. časť vodorozpustnej hydroxyetylcelulózy, 0,5 hmot. časti vysušeného polyetylén glykolu o strednej molekulovej hmotnosti 625 a 0,3 hmot. časti práškovej metylhydroxypropylcelulózy. Spracuje sa pri teplote 165 °C na dvojvalcovom kalandri počas 3 min a potom sa pridá 0,2 hmot. časti 1,6-hexametyléndiizokyanátu a po ďalších 3 min sa stiahne fólia. Táto má hydrofilnosť vyjadrenú nasiakavosťou vody 16 až 20 % a straty, teda extrakcia vodorozpustných podielov nenaviazaných komponentov hydrofilného materiálu počas 10 namáčaní dosahuje 1,2 %.

Príklad 5

Najprv sa pripraví predpolymér s obsahom 4 % hmot. -NCO skupín tak, že sa nechá zreagovať 250 g poly(etylén glykol-butylén glykol)adipátu so 70,2 g 4,4'-difenylmetándiizokyanátu (Desmodur 44) pri teplote 80 °C v inertnej (dusíkovej) atmosfére za miešania počas 30 min. Z takto pripraveného kvapalného viskózného predpolyméru sa zoberie 10 hmot. častí, ku ktorým sa pridá 1,25 hmot. časti hydroxyetylcelulózy. Hydroxyetylcelulóza sa dôkladne zhomogenizuje s predpolymérom za vzniku pasty. Po predbežnom pridaní 0,1 hmot. časti montánneho vosku ako mazadla na dvojvalce sa potom naniesie pasta, pričom vlastná reakcia zmesi prebieha pri teplote valcov 170 °C počas 5 min. Potom sa reakčná zmes vo forme hrubozrnného prášku dá vylišovať pri teplote 180 °C počas ďalších 5 min. Získaná fólia sa najprv umyje benzínom, s cieľom odstrániť mazadlo, dá sa dosušiť do konštantnej hmotnosti. Potom sa počas 1 h namočí do destilovanej vody pri teplote 30 °C, v ďalšom sa zbaví povrchovej vlhkosti, potom sa zváži a opätovne sa ponorí do teplej vody pri teplote 84 °C a v tejto sa fólia ponechá počas ďalších 30 min. Nasiakavosť fólie vodou dosiahne 13 % hmot., pričom straty extrakciou fólie len 1,04 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby hydrofilných a/alebo hydrofilizovaných makromolekulových materiálov na báze polyuretánov, hlavne polyuretánmočovín, polyéterových a/alebo polyesterových predpolymérov, spravidla za spolupôsobenia modifikátorov a spracovateľských pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že k výhodiskovému, spravidla hydrofóbnemu polyuretánu a/ale-

be predpolyméru, obsahujúceho v molekule a/alebo v makromolekule aspoň jednu z funkčných skupín $-NCO$, $-NH_2$, $>NH$, $-OH$, $-COOH$, sa pridá polyetylén glykol o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 6 000 a/alebo alkalirozpustný derivát celulózy, v množstve 1 až 50 % hmot. na výhodiskový polyuretán a/alebo predpolymér, s ktorými sa zhomogenizuje a nechá zreagovať, prípadne sa napomáha želatinizáciou, s výhodou navyše sa pridá 0,2 až 20 % hmot. alifatického a/alebo aromatického diizokyanátu alebo zmesi diizokyanátov za miešania, pri teplote 40 až 200 °C, pričom po zreagovaní aspoň 70 % izokyanátových skupín sa vytvorený hydrofilný a/alebo hydrofilizovaný materiál ďalej upravuje alebo spracuje na finálny výrobok.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že alkalirozpustný derivát celulózy, s výhodou vodorozpustný derivát celulózy je hydroxyalkylcelulóza o počte uhlíkov v alkyle 2 až 4, s výhodou hydroxyetylcelulóza, karboxymetylcelulóza a metylhydroxypropylcelulóza.