



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 990

(21) PV 1508-88.F
(22) Přihlášeno 09 03 88

(40) Zveřejněno 12 01 90
(45) Vydáno 11 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 18/65

(75) Autor vynálezu

LACINA JAROSLAV ing., CHROPYNĚ,
KOČAR STANISLAV ing., KROMĚŘÍŽ,
SVOZIL LUBOMÍR, CHROPYNĚ,
ŠESTÁK ZDENĚK, HOLEŠOV,
VONDRA RUDOLF ing.,
SOUKENÍK JOSEF ing., GOTTWALDOV,
MITEK JIŘÍ ing., KROMĚŘÍŽ

(54)

Způsob výroby roztoků polyuretanů

(57) Způsob výroby roztoků polyuretanů, při němž je vývin tepla v první fázi reakce regulován přidáním diizokyanátové složky k diolové složce nejméně ve dvou stupních tak, aby teplota nepřekročila 120 °C, a další průběh polymerační reakce diizokyanátu s dioly je řízen přidáváním nejméně jednoho nízkomolekulárního diolu k reakční směsi polyolové a diizokyanátové složky v nejméně dvou stupních tak, že v reakční směsi je neustále přebytek izokyanátových skupin. Polymerační reakce s výhodou probíhá nejméně v jednom rozpouštědle, např. v dimethylformamidu, přičemž rychlost reakce je regulována přidáváním rozpouštědla k reakční směsi nejméně ve dvou stupních. Růstové reakce polymerního řetězce polyuretanu se ukončuje alifatickým alkoholem s jedním až šesti uhlíkovými atomy v řetězci.

Vynález se týká způsobu výroby roztoků polyuretanů se snadnou kontrolou průběhu reakce.

V současné době jsou roztoky polyuretanů vyráběny třemi základními způsoby. Jeden z nich je výroba roztoků polyuretanů rozpouštěním granulátu připraveného reakcí složek polymerace ve vytlačovacím stroji, v různých rozpouštědlech. Nevýhodou tohoto způsobu je nutnost dodatečného rozpouštění polyuretanu.

Další možností je příprava roztoků polyuretanů reakcí složek polymerace přímo v roztoku rozpouštědla buď dvoustupňovým, nebo jednostupňovým způsobem. Při dvoustupňovém způsobu se nejprve připraví předpolymer reakcí polymerního diolu s diizokyanátem a ten se dále v roztoku rozpouštědla prodlouží reakcí s nízkomolekulárním diolem. Nevýhodou tohoto způsobu je nízká reakční rychlost prodlužovací reakce a tedy velká časová náročnost.

Při jednostupňovém způsobu výroby roztoků polyuretanů se všechny složky reakce smíchají najednou a reakce potom probíhá v roztoku rozpouštědla. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je velký vývin tepla v první fázi reakce, zvláště při použití většího množství složek reakce, které vytváří tvrdé segmenty, tj. diizokyanátu a nízkomolekulárního diolu. Také kontrola průběhu reakce a struktury polyuretanů je velmi obtížná a vyžaduje použití katalyzátorů, které zhoršují stabilitu konečného produktu a stanovení koncových skupin v průběhu reakce.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby roztoků polyuretanů podle vynálezu, podle kterého se v počáteční fázi reakce přidá diizokyanát k reakční směsi nejméně ve dvou stupních, a tím se zabrání nadměrnému vývinu tepla ve velkých reaktorech nebo v reaktorech se špatným odvodem tepla, a tím i nežádoucím vedlejším reakcím, jako je například větvení řetězce z důvodu vzniku alofanátů, které by vedly ke znehodnocení roztoku polyuretanu. Průběh polymerační reakce diizokyanátu s dioly je řízen postupným přidáváním nízkomolekulárního diolu, čímž se také dosáhne dokonalejší kontroly struktury polyuretanů a vyšší reprodukovatelnosti fyzikálně-mechanických vlastností. Bylo dále zjištěno, že postupným přidáváním nízkomolekulárního diolu k reakční směsi polymerního diolu a diizokyanátu se dosáhne takové struktury polyuretanu, která zlepšuje jeho strukturní pevnost, což je důležitá vlastnost zejména pro polymery pro povrchové úpravy, které tím dosahují vyšší odolnosti proti otěrům.

Roztoky polyuretanů podle tohoto vynálezu se připravují tak, že do míchaného reaktoru opatřeného temperací se nadávkuje část rozpouštědla, polymerní diol, část nízkomolekulárního diolu a část diizokyanátu. Další část diizokyanátu se přidává tak, aby nedošlo k přehřátí reakční směsi, a tím se zabránilo vzniku nežádoucích vedlejších reakcí. Reakční směs je míchána a udržována temperací na požadované teplotě, která zpravidla bývá 20 °C až 140 °C, s výhodou 60 až 140 °C. Postupným přidáváním dalších dílů nízkomolekulárního diolu nebo směsi nízkomolekulárních diolů se reguluje průběh reakce. Během reakční doby narůstá viskozita vznikajícího polyuretanu, která se udržuje na požadované úrovni, závislé na použitém typu polymeračního zařízení ředěním rozpouštědlem, nebo ředidlem, kterým v případě použití aromatického diizokyanátu je dimethylformamid nebo taková jeho směs s jiným rozpouštědlem, která rozpouští připravovaný polyuretan a která nemá funkční skupiny schopné reakce s izokyanátovými skupinami,

popřípadě jejich reakční rychlost je řádově odlišná od reakce s hydroxylovými skupinami. Tento způsob ředění roztoku reakční směsi má velkou výhodu v tom, že udržuje reakční složky ve vyšší koncentraci (omezené typem polymeračního zařízení), a tím umožňuje vyšší rychlost polymerace oproti běžně používanému způsobu, při kterém je rozpouštědlo nadávkováno najednou v první fázi reakce a reakční rychlost potom bývá často upravována katalyzátory, které potom zhoršují vlastnosti produktu, zejména odolnost proti stárnutí.

Polyadiční reakce se po dosažení požadované molekulové hmotnosti polyuretanu ukončí takovým množstvím terminačního činidla, zejména primárního alkoholu, které stačí ke zreagování s volnými izokyanátovými skupinami obsaženými v polyuretanu.

Polymerní diol použitý k přípravě polyuretanů podle tohoto vynálezu může být polyéterového typu, například polypropylenglykol, polyetylglykol, polytetrametylen-glykol nebo polyesterového typu například polyetylenadipát, polybutylenadipát, polyhexametylenadipát. Pro polymery sloužící jako povrchové úpravy se s výhodou používají polykaprolaktony. Jsou-li vyžadovány některé speciální vlastnosti polyuretanů, je možné polymerní dioly kombinovat nebo použít jejich kopolymery. Střední číselná molekulová hmotnost polymerního diolu se může pohybovat v rozmezí 500 až 5 000, s výhodou 1 500 až 2 500.

Nízkomolekulární dioly vhodné k přípravě polyuretanů podle tohoto vynálezu jsou dioly obsahující ve svém řetězci 2 až 12 uhlíkových atomů, například etylenglykol, butandiol, neopentylglykol. Mohou se však použít i nízkomolekulární dioly obsahující ve své molekule benzenové jádro, například hydrochinondihydroxyetyléter. U nízkomolekulárních diolů se může stejně jako u polymerních diolů použít jejich směs.

Existuje také široká škála diizokyanátů, které se mohou použít k syntéze uvedených polyuretanů. Jsou to především diizokyanáty aromatické (4,4'-difenylmetandiizokyanát, 2,4-nebo 2,6-toluendiizokyanát, atd), ale také alifatické například hexametylendiizokyanát nebo izoforondiizokyanát. V některých případech je možné použít směs několika diizokyanátů.

Způsob přípravy roztoků polyuretanů podle tohoto vynálezu je nejlépe patrný z následujících příkladů, které však rozsah použití neomezuje.

Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem a temperací se nadávkuje za míchání 350 hmot. dílů dimetylformamidu, 200 hmot. dílů roztaveného polykaprolaktonu střední číselné molekulové hmotnosti 2 000, 8 hmot. dílů neopentylglykolu a 19 hmot. dílů 1,4-butan-diolu. Po zhomogenizování reakční směsi se přidá 80 hmot. dílů 4,4'-difenylmetandiizokyanátu. Teplota reakční směsi vystoupí až na 100 °C. Po ukončení růstu teploty se přidá dalších 22,3 hmot. dílů 4,4'-difenylmetandiizokyanátu a reakční směs se za míchání udržuje teplotou 60 ± 2 °C. Při dosažení viskozity 17 ± 3 Pa.s se přidá 0,25 hmot. dílů 1,4-butandiolu rozpouštěného v 92,5 hmot. dílů dimetylformamidu. Postup přidávání 1,4-butandiolu se opakuje tak dlouho, až je do reaktoru nadávkováno všech 20 hmot. dílů 1,4-butandiolu. Také přidávání dimetylformamidu se opakuje vždy po dosažení viskozity 17 ± 3 Pa.s. Jakmile po nadávkování všech 20 hmot. dílů 1,4-butandiolu a 770 hmot. dílů dimetylformamidu dosáhne viskozita 17 ± 3 Pa.s. zastaví se další polyadiční reakce 40 hmot. dílů butanolu. Hotový roztok polyuretanu se potom naředí dimetylformamidem na koncentraci 25 %.

Příklad 2

Do reaktoru shodného jako v příkladu 1 se nadávkuje 350 hmot. dílů dimetylformamidu 200 hmot. dílů roztaveného polykaprolaktonu střední číselné molekulové hmotnosti 2 000 a 20 hmot. dílů 1,4-butandiolu. Po zhomogenizování reakční směsi se přidá 90 hmot. dílů 4,4'-difenylmetandiizokyanátu. Po ukončení růstu teploty vlivem reakčního tepla se přidá dalších 12,3 hmot. dílů 4,4'-difenylmetandiizokyanátu a reakční směs se za míchání udržuje při teplotě 60 °C. Při dosažení viskozity 17 ± 3 Pa.s. se reakční směs naředí 92,5 hmot. dílů dimetylformamidu. Postup přidávání dimetylformamidu se opakuje vždy po dosažení uvedené viskozity až do spotřebování všech 770 hmot. dílů dimetylformamidu. Při snížení reakční rychlosti, která je indikována závislostí růstu viskozity na čase, se k reakční směsi přidají vždy 2 hmot. díly 1,4-butandiolu až do spotřebování všech 27 hmot. dílů 1,4-butandiolu. Jakmile dosáhne viskozita po přidání všech dílů dimetylformamidu a 1,4-butandiolu 17 ± 3 Pa.s., polyadiční reakce se ukončí 40 hmot. díly butanolu. Hotový roztok polyuretanu se naředí dimetylformamidem na koncentraci 25 %.

Příklad 3

Příprava roztoku polyuretanu probíhá stejným způsobem a na stejném zařízení jako v příkladu 2, pouze místo 200 hmot. dílů polykaprolaktonu se použije 200 hmot. dílů polybutylenadipátu střední číselné molekulové hmotnosti 2 000.

Příklad 4

Do reaktoru shodného jako v příkladu 1 se nadávkuje 300 hmot. dílů dimetylformamidu, 200 hmot. dílů polybutylenadipátu střední číselné molekulové hmotnosti 2 000 a 3 hmot. díly 1,4-butandiolu. Po zhomogenizování reakční směsi se přidá 20 hmot. dílů toluendiizokyanátu. Po ukončení růstu teploty vlivem reakčního tepla se přidají další 4 hmot. díly toluendiizokyanátu a reakční směs se za míchání udržuje při teplotě 60 °C. Při dosažení viskozity 15 ± 3 Pa.s. se reakční směs naředí 100 hmot. díly dimetylformamidu. Postup přidávání dimetylformamidu se opakuje vždy po dosažení uvedené viskozity až do spotřebování všech 770 hmot. dílů dimetylformamidu. Při snížení reakční rychlosti, která je indikována závislostí růstu viskozity na čase, se k reakční směsi přidá 0,4 hmot. dílů 1,4-butandiolu. Jakmile dosáhne viskozita po přidání všech dílů dimetylformamidu a 1,4-butandiolu 15 ± 3 Pa.s., polyadiční reakce se ukončí 40 hmot. díly butanolu. Hotový roztok polyuretanu se naředí metyletylketonem na koncentraci 20 %.

Příklad 5

Příprava roztoku polyuretanu probíhá stejným způsobem a na stejném zařízení jako v příkladu 2, pouze polyadiční reakce je ukončena místo 40 hmot. díly butanolu 20 hmot. díly etanolu.

Příklad 6

Příprava roztoku polyuretanu probíhá stejným způsobem a na stejném zařízení jako v příkladu 2, pouze hotový roztok polyuretanu je naředěn na koncentraci 12 % metyletylketonem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby roztoků polyuretanů, vyznačující se tím, že vývin tepla v první fázi reakce je regulován přidáním diizokyanátové složky k diolové složce nejméně ve dvou stupních tak, aby teplota nepřekročila 120 °C a další průběh polymerační reakce diizokyanátu s dioly je řízen přidáváním nejméně jednoho nízkomolekulárního diolu k reakční směsi polyolové a diizokyanátové složky v nejméně dvou stupních tak, že v reakční směsi je neustále přebytek izokyanátových skupin.
2. Způsob výroby roztoků polyuretanů podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerační reakce probíhá nejméně v jednom rozpouštědle, například v dimetylformamidu.
3. Způsob výroby roztoků polyuretanů podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že rychlost reakce je regulována přidáváním rozpouštědla k reakční směsi nejméně ve dvou stupních.
4. Způsob výroby roztoků polyuretanů podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že růstová reakce polymerního řetězce polyuretanu je ukončena alifatickým alkoholem s jedním až šesti uhlíkovými atomy v řetězci.