



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 216421

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 29 09 80

(21) (PV 6523-80)

(40) Zverejnené 31 12 81

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/10

(75)

Autor vynálezu

MOKRÝ JOZEF ing., STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.,
MALČOVSKÝ EUGEN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby polyuretánmočoviny a) alebo polyuretánu

Vynález rieši otázku výroby práškovej termoplastickej polyuretánmočoviny a) alebo polyuretánu s nastaviteľnou teplotou prechodu do plastického stavu. Požadovanú teplotu prechodu polyméru do plastického stavu v rozmedzí 130 až 230 °C sa dosiahne nasadou východných surovín polyolu a diizokyanátu v takom mólovom pomere, aby obsah voľných -NCO skupín predpolyméru bol v rozmedzí 0,5 až 6 % hmot. s výhodou 1,2 až 3,5 % hmot. Mimo tento rozsah sa nepripraví termoplastický polyuretán, ktorý by bolo možné pri bežných teplotách spracovania používať. Výhodou postupu je možnosť prípravy polyuretánu o požadovanej teplote prechodu do plastického stavu, čo sa využíva hlavne pri príprave zmesných kompozícií s inými polymérmi, napr. s PVC.

Vynález možno realizovať pri príprave zmesí s PVC na výrobu húževnatého PVC.

Vynález sa týka spôsobu výroby termoplastickej polyuretánmočoviny a/alebo polyuretánu s nastaviteľnou teplotou prechodu do plastického stavu.

Postup prípravy polyuretánu v práškovom stave je málo popísaný. Známy je postup prípravy stabilnej disperzie polyuretánu reakciou predpolyméru s predĺžovačom reťazca v prostredí voda – emulgátor – toluén pri teplote $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NSR pat. 1 645 656). Tento postup je možné uskutočniť aj kontinuálne, zmiešaním predpolyméru a dispergujúcej fázy v zóne vysokej turbulencie (NSR pat. 2 311 635), alebo v protiprúdnom injektore (NSR pat. 2 344 135). Postupom prípravy práškovej polyuretánmočoviny reakciou predpolyméru s vodou vo vodnej fáze za prítomnosti dispergátora sa pripravujú práškové polyméry s priemerom zrna 40 až 250 μm , avšak mnohé tieto polyméry pri teplotách spracovania, spravidla do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sú stále a neplastifikujú, prípadne sa obmedzene tavia (Čsl. A0 190 563).

Zistili sme, že teplota prechodu termoplastickej práškovej polyuretánmočoviny do plastického stavu závisí od vlastností použitého predpolyméru, hlavne od obsahu voľných -NCO skupín, pričom rozsah koncentrácie -NCO skupín je veľmi úzky.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby polyuretánmočoviny a/alebo polyuretánu s nastaviteľnou teplotou prechodu do plastického stavu, s výhodou v práškovom stave, zo zlúčenín obsahujúcich voľné -NCO skupiny, s výhodou z predpolyméru na báze polyesterpolyolu a/alebo polyéterpolyolu, prípadne zlúčenín obsahujúcich aspoň jeden aktívny vodík v molekule, v prostredí vody alebo prostredia obsahujúceho vodu, uskutočňuje sa tak, že pre finálny produkt, prechádzajúci do plastického stavu pri požadovanej teplote v rozmedzí teplôt 130 až $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa ako izokyanátový komponent použije zlúčenina s definovaným obsahom voľných -NCO skupín v rozmedzí 0,5 až 6 % hmot., s výhodou 1,2 až 3,4 % hmot.

Teplota prechodu polyuretánmočoviny a/alebo polyuretánu do plastického stavu je pre obsah voľných -NCO skupín v predpolyméri 1,2 % hmot. okolo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, so zvyšujúcim sa obsahom -NCO skupín teplota prechodu približne lineárne rastie a polymér pripravený z predpolyméru obsahujúceho 3,5 % hmot. voľných -NCO skupín plastifikuje pri teplote $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Predpolyméry s ešte nižším obsahom -NCO skupín (pod 1,2 % hmot.) sú už vysokoviskózne až pastovité, obtiažne sa do vodnej fázy dispergujú, následkom čoho sa pripraví veľmi nehomogenná hrubá disperzia so zhoršenými vlastnosťami produktu. Polyméry pripravené z predpolymérov s obsahom nad 3,5 % hmot. -NCO skupín do teploty $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ neplastifikujú.

Predpolymér s voľnými -NCO skupinami sa pripraví reakciou vysokomolekulárnych zlúčenín obsahujúcich aspoň dva aktívne vodíky s diizokyanátmi pri teplote spravidla nižšej ako $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ počas 0,5 až 4 hodín za prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora pod ochrannou atmosférou dusíka.

Ako vysokomolekulárne zlúčeniny sa na prípravu predpolyméru používajú polyesterpolyoly na báze kyseliny adipovej, ftalovej, prípadne sebakoovej a dvoj- a viacmocných alkoholov, napr. etylénglykolu, dietylénglykolu, 1,2-propándiolu, 1,4-butilénglykolu, pentaerxytritolu, trimetylolpropánu alebo glycerínu o molekulovej hmotnosti 500 až 10 000, čísla kyslosti pod 1 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 36 až 140 mg KOH/g a obsahom vody pod 0,1 % hmot. Ďalej to môžu byť polyeterpolyoly, polytioétery, polyacetáty, polykarbonáty a polyesteramidy buď samotné alebo v zmesiach.

Ako diizokyanáty sa používajú alifatické, aromatické alebo heterocyklické, výhodné sú najmä 1,5-naftylidiizokyanát, 4,4'-metándifenyldiizokyanát a hexametyléndiizokyanát.

Z pomocných látok sú to katalyzátory, či už terciárne amíny, napr.: N,N-dimetylcyklohexylamín, trietyléndiamín, trietylamin, alebo organocínaté soli, napr.: oktoát cínatý, dibutylcínidilaurát v koncentrácii 0,05 až 2 % hmot. na východzie suroviny predpolyméru. Používajú sa buď samotné, alebo v zmesiach vyznačujúcich sa synergickým účinkom. Z ostatných pomocných látok sú to ešte dispergátory typu aminoaktívnych, kationaktívnych, alebo neionogenných látok (Kirk-Othmer: 8, str. 117–154), s výhodou na báze derivátov celulózy, napr.: metylhydroxypropylcelulóza v množstve 0,01 až 5 % hmot. na vodnú fázu.

Výstavbová reakcia tvorby polyméru z predpolyméru a predĺžovača reťazca prebieha v intenzívne miešanej vodnej fáze obsahujúcej dispergátor pri teplotách 40 až $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je spravidla po 30 minútach ukončená. Voda popri funkcii dispergačného prostredia sa zúčastňuje aj reakcie s -NCO skupinou predpolyméru a pôsobí ako predĺžovač reťazca. Z vodnej disperzie polyuretánu obsahujúcej okolo 30 % hmot. pevného podielu sa produkt oddelí napr.: filtráciou a po premytí sa vysuší pri teplote $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Veľkou výhodou postupu podľa vynálezu je, že požadovanou teplotou prechodu polyuretánu do plastického stavu možno meniť v širokom rozmedzí 130 až $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento faktor je zvlášť dôležitý pri príprave zmesných kompaundov polyuretánu s inými polymérmi, napr.: polyvinylchloridom, kedy z hľadiska spracovateľnosti sa vyžaduje, aby teplota plastifikovania oboch polymérov bola približne rovnaká.

Okrem uvedenej výhody je dôležité, že sa postupom podľa vynálezu pripraví polyuretán a/alebo polyuretánmočovina v práškovom stave, čím sa dosiahne toho, že sa spracovanie produktu samotného, alebo v zmesi s inými polymérmi môže uskutočniť na bežných typoch vytlačovacích, lisovacích, alebo vstrekovacích zariadeniach.

Príklad 1

Predpolymér s obsahom 1,75 % hmot. voľných -NCO skupín sa pripraví reakciou 400 g polyesterpolyolu pripraveného z kyseliny adipovej a etylénglykolu o molekulovej hmotnosti 2000, hydroxylo-

vom čísle 56 mg KOH/g a 0,01 % hmot. vody so 75 g 4,4'-metándifenyldiizokyanátu pri teplote 90 °C za miešania počas 30 minút.

475 g predpolyméru sa predloží do intenzívne miešanej vodnej fázy pozostávajúcej z 1000 g vody a 100 g 1% vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy vyhriatej na teplotu 70 °C. Za intenzívneho miešania v mixéri Eta-mira vznikne vodná disperzia polyuretánmočoviny v priebehu 10 minút a vyhreje sa na teplotu 95 °C za účelom rozloženia anhydridov kyseliny karbamínovej. Polymér sa odfiltruje, dvakrát dekantuje rovnakým objemom vody a vysuší vo vákuovej sušiarňi pri teplote 60 °C. Prášková termoplastická polyuretánmočovina má teplotu prechodu do plastického stavu 165 °C, strednú molekulovú hmotnosť 190 000, sypnú hmotnosť 600 kg m⁻³, priemer častíc 40 až 250 µm a tavný index 18 g/10 min. pri 170 °C.

Príklad 2

Predpolymér s obsahom 1,25 % hmot. voľných -NCO skupín sa pripraví zo 400 g polyesterpolyolu Systol 201 na báze kyseliny adipovej a zmesi etylénglykolu a butylénglykolu o mol. hmotnosti 2000, hydroxylovom čísle 55 mg KOH/g a čísle kyslosti 0,7 mg KOH/g a 46,5 g toluéndiizokyanátu (zmes 2,4- a 2,6-izomérov 80/20).

450 g predpolyméru sa predloží do intenzívne miešanej vodnej fázy pozostávajúcej z 1000 g vody, 100 g 1% vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy a 12 g etyléndiamínu vyhriatej na teplotu 60 °C. Postupom popísaným v príklade 1 sa získa prášková polyuretánmočovina o strednej mol. hmotnosti 150 000, sypnej hmotnosti 550 kgm⁻³, priemerom častíc 70 až 350 µm, ktorá má teplotu plastifikovania 135 °C.

Príklad 3

Predpolymér s obsahom 3,4 % hmot. voľných -NCO skupín sa pripraví reakciou 400 g polypropylénglykolu Voranolu P 2000 o hydroxylovom čísle 56 mg KOH/g a obsahu vody pod 0,05 % hmot. so 67 g hexametyléndiizokyanátu za katalýzy 0,4 g dibutylcindilaurátom pri teplote 90 °C počas 30 minút.

Predpolymér sa predloží do intenzívne miešanej vodnej fázy pozostávajúcej z 1000 g vody, 200 g 1% vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy a 10 g 1,4-butándiolu vyhriatej na teplotu 75 °C. Postupom popísaným v príklade 1 vznikne disperzia polyuretánu po 25 minútach. Polymér má strednú mol. hmotnosť 140 000, sypnú hmotnosť 650 kgm⁻³, priemer častíc pod 100 µm a teplotu plastifikovania 225 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby polyuretánmočoviny a/alebo polyuretánu s nastaviteľnou teplotou prechodu do plastického stavu v rozmedzí od 130 do 230 °C, s výhodou v práškovom stave, zo zlúčenín obsahujúcich voľné -NCO skupiny, s výhodou z predpolyméru na báze polyesterpolyolu a/alebo polyéterpolyolu, prípadne zlúčenín obsahujúcich aspoň

jeden aktívny vodík v molekule, v prostredí vody alebo prostredia obsahujúceho vodu, vyznačujúci sa tým, že sa ako izokyanátový komponent použije zlúčenina s definovaným obsahom voľných -NCO skupín v rozmedzí 0,5 až 6 % hmot., s výhodou 1,2 až 3,5 % hmot.