



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 985 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 07 80
(21) PV 4969-80

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/14
// C 08 L 67/00

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

DLAPA MIROSLAV ing.

GUTH JIŘÍ ing.

ŠTOURAČOVÁ DAGMAR, GOTTWALDOV

(54)

Způsob přípravy polyesterů modifikovaných izokyanáty

Vynález se týká přípravy lepidel a laků, jichž se používá při výrobě obuvi.

Účelem vynálezu je možnost regulace tokových vlastností výsledných produktů již v průběhu polyadiční reakce a celkové zkrácení výrobního času.

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že tavenina polyesteru se ponechá reagovat s izokyanátem za podmínek, kdy vzájemná reakce proběhne nedokonale a po zředění organickým rozpouštědlem, při obsahu 0,05 až 0,75 hmotnost. % volných izokyanátových skupin se reakce dokončí přidáním diaminu. Reakci je možno modifikovat tak, že alespoň jedna ze složek reakce se předem rozpouští v organickém rozpouštědle.

Tento vynález řeší způsob přípravy polyesterů modifikovaných izokyanáty, vhodných zejména k výrobě lepidel a laků, při němž se využívá reakce mezi volnými izokyanátovými skupinami a diaminy.

Polyestery modifikované izokyanáty našly v průmyslové praxi své rozsáhlé uplatnění jako nátěrové hmoty, úpravářské prostředky pro povrchovou úpravu přírodních a syntetických usní, a v nemalé míře jako lepidla pro spojování dílců z přírodních a syntetických materiálů, zejména pak v obuvnictví pro lepení spodkových dílců na svršky obuvi. Pro přípravu lepidel jsou využívány polyesterové oligomery s hydroxylovým ukončením o molekulové hmotnosti 1000 až 4000. Jednotlivé molekuly těchto makrodiolů jsou navzájem spojeny pomocí diizokyanátů tak, že výsledným produktem jsou polymery o molekulové hmotnosti v rozmezí od 50 000 do 200 000, již je možno teoreticky regulovat změnou vzájemného poměru vstupních komponent, tj. makrodiolů a diizokyanátů. Molekulová hmotnost pak určuje nejen viskozitu roztoků připravených z modifikovaných polyesterů, ale rovněž pevnostní parametry vyrobených polymerů.

Vlastní modifikace polyesterů se provádí téměř výlučně blokovou polyadicí, při níž se tavením polyesteru smíchává s diizokyanátem a reakční směs se pak nechá doreagovat při teplotě 80 až 130 °C po dobu 6 až 24 hodin. Přes zdánlivou jednoduchost výroby má tento postup některé negativní rysy, a to v obtížnosti přesného určení hmotnostního poměru jednotlivých složek obsažených v reakčním systému, v různém stupni doreagování směsi, kdy se vzrůstajícím číslem kyselosti klesá reakční rychlost polyadiční reakce, a konečně v tom, že při teplotách do 120 °C, které jsou s ohledem na oxidační degradaci polymeru optimální, reakční doba je poměrně dlouhá a pohybuje se mezi 8 až 24 hodinami.

Mezi další nevýhody výroby modifikovaných polyesterů polyadicí v bloku patří také nutnost následného zpracování bloků řezáním na nožových mlýnech nebo granulováním a rovněž skutečnost, že tokové vlastnosti polymerních roztoků, které jsou zpravidla rozhodující pro jejich technologickou použitelnost, je možno stanovit až po rozpuštění polymerů, tedy v době, kdy již není možno provádět žádné dodatečné úpravy ve složení, a tím také ve vlastnostech polymeru.

Posléze jmenovaný negativní rys blokové polyadice by sice bylo možno odstranit polyadicí prováděnou v roztoku, neboť v tomto případě lze průběh polyadiční reakce kontrolovat sledováním vzrůstu viskozity roztoku a úbytku izokyanátových skupin. Avšak tím, že výchozí suroviny jsou podrobovány reakci v roztoku, jsou jednotlivé reakceschopné složky zředěny, jejich koncentrace v jednotce objemu je nižší, a tím dochází k výraznému snížení reakční rychlosti. Důsledky zředění se projevují zejména v konci polyadiční reakce. Zde zředění způsobí řádové snížení koncentrace a tomu odpovídající prodloužení reakční doby, takže doreagování se prodlužuje z několika hodin na několik dní. Zvýšit reakční rychlost použitím katalyzátoru není v naprosté většině případů možné, protože modifikovaných polyesterů se nejčastěji používá jako dvousložkových lepidel nebo jako

dvousložkových úpravářských prostředků a použité katalyzátory by snížily zpracovatelskou dobu lepidlové nebo úpravářské směsi, skládající se z roztoku modifikovaného polyesteru a přídavku polyizokyanátu. Z tohoto důvodu je zvládnutí roztokové polyadice při zachování standardního složení směsi mimořádně obtížné.

Z technické literatury (JACS, 49, 3181 (1927)) i z patentové literatury (JA-P 18.601-75; DT-AS 1,240.654; 2,638.792; US-P 3,595.732; 4,190.694) je známa reakce mezi izokyanáty, polyesteru a diaminy a využití produktů této reakce, tedy uretanů, pro tvorbu lícových vrstev na umělých usních. Zpravidla se při této reakci připravuje z polyesteru a izokyanátu prepolymer, v němž každá molekula je na obou koncích zakončena izokyanátovou skupinou -NCO. Teprve poté se prepolymer nechá zreagovat s diaminem, který přes -NCO skupiny prováže navzájem molekuly prepolymeru za vzniku gelových polymerních útvarů, které i v roztocích organických rozpouštědel zpravidla vedou ke gelovitým stavům, zcela nevhodným pro lepidlářské a lakařské účely.

Vynález si klade za cíl upravit podmínky vzájemného modifikujícího působení izokyanátů, respektive izokyanátů a diaminu na polyesteru tak, aby se získaly polymery o molekulové hmotnosti v rozmezí od 50 000 do 200 000, jejichž roztoky v organickém rozpouštědle vykazují přesně stanovenou, požadovanou viskozitu. Toho se dosahuje způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se v tavenině smíchá navzájem 1 mol polyesteru s 1,05 až 1,2 molu izokyanátu, jejichž směs se ponechá při teplotě 60 až 160 °C spolu reagovat po dobu 10 až 180 minut, produkt této, zatím nedokonale proběhnuté reakce se poté zředí organickým rozpouštědlem na 30 až 85% roztok a v tomto stavu, kdy obsahuje 0,05 až 0,75 hmotnost. % volných izokyanátových skupin, se ponechá doreagovat s jedním až deseti molárními % diaminu, vztaženými na hmotnost polyesteru a diizokyanátu, s případným výsledným doředěním na koncentraci 10 až 30 hmotnostních %. Podle výhodnějšího, alternativního provedení způsobu podle vynálezu se alespoň jedna ze složek vstupujících do vzájemné reakce, tedy polyester, izokyanát nebo diamin, před dávkováním do reakční směsi rozpustí v organickém rozpouštědle, popřípadě se po svém smíchání zředí organickým rozpouštědlem reakční směs polyesteru s izokyanátem.

Technický účinek způsobu podle vynálezu spočívá v možnosti průběžné kontroly stupně zreagované směsi a přesné regulace viskozity vyráběného polymerního roztoku. Dále se zkracuje celkový čistý výrobní čas pro přípravu polymerního roztoku z minimálních 8 až 24 na maximálně 2 až 3 hodiny. Kromě časových úspor dochází u způsobu podle vynálezu ke značným úsporám energie, vyplývajícím z odstranění energeticky náročných temperací bloků modifikovaného polymeru při polyadiční reakci v komorových sušárnách, při řezání a míchání v míchačkách po dobu až 16 hodin při rozpouštění. Konečně pak při dávkování primárních diaminů ve formě roztoku v organickém rozpouštědle dochází k potlačení větších reakcí, při nichž se každá primární aminová skupina může projevovat jako dvoufunkční.

Při způsobu podle vynálezu se postupuje následovně. K tavenině polyesteru, jímž může být například polyetylénadipát, polyetylénbutylenadipát, polyetylénpolyenadipát, polyhexametylénadipát, polybutlenadipát, polyetylénglykoladipát, polyε-kaprolakton, o molekulové hmotnosti 1000 až 4000, se přidá diizokyanát, jako je například toluylendiizokyanát, difenylmetan-4, 4'-diizokyanát, ditoluylendiizokyanát, hexametylendiizokyanát, izoforondiizokyanát nebo metylen-bis-3, 3'-dimetyl-4, 4,4'-diizokyanát, v molárním poměru 1,05-1,2 vztaženém na 1 mol polyesteru. Směs polyesteru s izokyanátem reaguje na zvýšené teploty 60 až 160 °C po dobu 10 až 180 minut. Tím se získá silně viskózní tavenina uretanem modifikovaného polyesteru, která je dobře rozpustná v aromatických uhlovodících, jako je benzen, toluen nebo xylen, v ketonech, jako je aceton, metyletylketon, dietylketon, metylpropylketon nebo cyklohexanon, a v esterech, jako je etylacetát, metylacetát, propylacetát, butylacetát, mravenčan metylnatý, mravenčan etylnatý, mravenčan propylnatý nebo mravenčan butylnatý.

Předreagovaná polymerní směs se organickým rozpouštědlem zředí na koncentrovaný polymerní roztok s koncentrací 30 až 85 hmotnost. %. Polymer v roztoku obsahuje 0,05 až 0,75 hmotnost. % volných izokyanátových skupin, jimiž jsou ukončeny polymerní řetězce. V dalším průběhu způsobu podle vynálezu jsou volné izokyanátové skupiny podrobeny reakci s diaminem, jako je například 3,3'-dimetyl 4,4'-diaminocyklohexylmetan, izoforondiamin, toluylendiamin, metylen-bis-orto-chloranilin, hexametylendiamin, piperazin, naftylen-1,5-diamin, fenylendiamin nebo dodekandiamin, čímž dojde k spojení jednotlivých řetězců polymeru a ke zvýšení střední molekulové hmotnosti.

Pro potlačení větvicích reakcí, při nichž se každá primární aminová skupina může projevovat jako dvoufunkční, je vhodné dávkovat primární diaminy ve formě roztoku v organickém rozpouštědle. Diamin je přidáván k předreagovanému roztoku polymeru za intenzivního míchání. Jednotlivé řetězce polymeru se na sebe navazují prostřednictvím můstků tvořených diaminy, což se projevuje prudkým vzrůstem viskozity roztoku. Proto je vhodné průběžné doředování reakční směsi tak, aby její viskozita byla udržována na zpracovatelsky únosné úrovni. Celkové množství diaminu dávkovaného do směsi je určeno vstupním přebytkem diizokyanátu a požadovanou konečnou viskozitou roztoku. Při způsobu podle vynálezu jde o 1 až 10 molárních % diaminu, vztaženo na hmotnost polyesteru s diizokyanátem. Po zreagování diaminu, to jest asi po uplynutí 20 minut od skončení dávkování, se směs doředí na požadovanou koncentraci, což bývá zpravidla 10 až 30 hmotnostních %.

Způsob podle vynálezu lze pro snadnější rozpouštění vysokoviskózní taveniny upravit tak, že se na začátku reakce nadávkuje do reakční směsi určitá část nereaktivního rozpouštědla, například toluenu. Rozpouštědlem buď může být ředěn polyester, nebo může být přidáno krátce po nadávkování izokyanátu. Zředěním se poněkud prodlouží reakční doba, což je způsobeno jednak snížením koncentrace roztoku, jednak také tím, že teplota reakční směsi je omezena bodem varu použitého rozpouštědla, takže teploty nad 120 °C, které jsou z časového hlediska optimální, nejsou zpravidla použitelné.

Způsob podle vynálezu je dále osvětlen několika příklady provedení.

Příklad 1

Ke 100 hmotnostním dílům polybutylenadiapátu o molekulové hmotnosti 2 000 s hydroxylovým číslem 56 se při teplotě 140 °C přidá 13,75 hmotnost. dílu difenylmetan-4,4'-diizokyanátu. Směs reaguje 40 minut. Po jejím ochlazení na 110 °C se zředí přidavkem 113 hmotnost. dílů toluenu. K takto připravenému viskóznímu roztoku se přidá 70 hmotnost. dílů 0,1 M roztoku para-fenylendiaminu v toluenu, zředěného 60 hmotnost. díly acetonu. Získá se vysoceviskózní roztok, který po zředění na sušinu 20 % má na Fordově kelímku o průměru otvoru 6 mm výtokovou dobu 24 sekund.

Příklad 2

100 hmotnost. dílů poly-ε-kaprolaktonu o molekulové hmotnosti 2 000 se smísí s 13,5 hmotnost. dílu difenylmetan-4, 4'-diizokyanátu při teplotě 135 °C. Reakční směs je na této teplotě udržována 45 minut. Pak se zředí toluenem na 50% roztok. K roztoku se dále přidá 60 hmotnost. dílů 0,1 M roztoku difenylmetan-4,4'-diaminu, zředěného 60 hmotnost. díly acetonu. Po 20 minutách míchání se roztok dořadí acetonem na obsah sušiny 19 %. Výtoková rychlost výsledného produktu na Fordově kelímku o průměru 6 mm je 25 sekund.

Příklad 3

100 hmotnost. dílů polybutylenadiapátu o molekulové hmotnosti 1.000 s hydroxylovým číslem 112 se při teplotě 125 °C smíchá s 19 hmotnost. díly toluylen-2,4'-diizokyanátu. Směs je na této teplotě udržována asi 45 minut. Poté se toluenem zředí na 60% roztok, k němuž se přidá 110 hmotnost. dílů 0,1 M roztoku toluylen-2, 4'-diaminu. Po uplynutí 20 minut se roztok zředí acetonem na obsah 18 % sušiny. Výtoková rychlost tohoto produktu na Fordově kelímku o průměru 6 mm je 27 sekund.

Příklad 4

100 hmotnost. dílů polyhexametylenadiapátu o molekulové hmotnosti 2 000 s hydroxylovým OH číslem 56 se rozpustí ve 25 hmotnost. dílech toluenu, za vzniku asi 80% roztoku. Rztok je udržován při teplotě 105 °C. Po přidání 14 hmotnost. dílů difenylmetan-4-4'-diizokyanátu je směs udržována na této teplotě ještě dalších 60 minut. Pak se do ní dává 90 hmotnost. dílů 0,1 M roztoku 3, 3'-dimetyl-4,4'-diaminodicyklohexylmetanu s přidavkem 60 hmotnost. dílů acetonu. Směs se intenzívně promíchává 20 minut. Nakonec se acetonem zředí na 20% roztok. Připravený roztok má na Fordově kelímku s otvorem o průměru 6 mm výtokový čas 20 sekund.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy polyesterů modifikovaných izokyanáty, vhodných zejména k výrobě lepidel a laků, při němž se využívá reakce mezi volnými izokyanátovými skupinami a diaminy, vyznačující se tím, že se v tavenině smíchá navzájem 1 mol polyesteru s 1,05 až 1,2 molu izokyanátu, jejichž směs se ponechá při teplotě 60 až 160 °C spolu reagovat po dobu 10 až 180 minut, produkt této zatím nedokonale proběhnuté reakce, se poté zředí organickým rozpouštědlem na 30 až 85% roztok a v tomto stavu, kdy obsahuje 0,05 až 0,75 hmotnost. % volných izokyanátových skupin, se ponechá doreagovat s jedním až deseti molárními % diaminu, vztaženými na hmotnost polyesteru a diizokyanátu, s případným výsledným doředěním na koncentraci 10 až 30 hmotnostních %.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že alespoň jedna ze složek vstupujících do vzájemné reakce, tedy polyester, izokyanát nebo diamin, se před dávkováním do reakční směsi rozpustí v organickém rozpouštědle, popřípadě se po svém smíchání zředí organickým rozpouštědlem reakční směs polyesteru s izokyanátem.