



# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203242

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 29 09 75  
(21) (PV 6571-75)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 09 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 103/127 //  
D 06 N 3/00

(75)

Autor vynálezu

WALTER KLAUS dr. a MEY HORST, FREIBERG (NDR)

(54) Způsob úpravy dimethylformamidu pro výrobu roztoků z lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujících hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny

1

Vynález se týká způsobu úpravy dimethylformamidu pro výrobu roztoků z lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujících hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny. Pod pojmem „lineární polyuretany“ je třeba rozumět polymery obsahující v řetězci polyuretanová a/nebo močovinnová seskupení a mající převážně lineární strukturu, avšak v poměru k této lineární struktuře žádné podstatně rozvětvené nebo prostorově zesíťované struktury, zejména nemají biuretové a/nebo alofanátové seskupení. Kromě toho jsou všechny nebo podstatná část součástí nebo jednotek v podstatě bifunkční.

K těmto elastomerům patří takzvané polyuretanmočovinnové, polymočovinné nebo polyuretanové elastomery (dále nazývané jen polyuretany), vyrobené prodloužením řetězců předpolymeru s koncovými isokyanátovými skupinami v bloku nebo reakcí všemolekulární bifunkční sloučeniny a nízkomolekulární bifunkční sloučeniny s diisokyanátem za intenzivního míchání při vyšší teplotě. Složky uváděné v literatuře a poměrná množství jednotlivých složek lze volit známým způsobem podle požadovaných vlastností, přičemž ovšem množství použitého isokyanátu musí přibližně odpovídat

2

součtu celkového reaktivního vodíku, aby produkty byly během fáze doreagování proste isokyanátu a tím schopné skladování.

Pro výrobu těchto elastomerů podle známého diisokyanátového polyadičního pochodu se používají převážně polyestery s koncovými hydroxylovými skupinami, hydroxypolyalkylenoxidy, hydroxypolyacetáty nebo podobné polymery s koncovými hydroxylovými skupinami, diisokyanáty a jako prodlužovače řetězců glykoly. Jako reakční složky pro výrobu polyuretanů slouží polymery s koncovými hydroxylovými skupinami, mající v podstatě lineární strukturu a molekulovou hmotnost v rozsahu od 500 do 10 000, s výhodou mezi 800 a 4000. S výhodou se používá sloučenin tajících pod 60 °C.

Používané polyestery s koncovými hydroxylovými skupinami se vyrábějí známými způsoby s katalyzátorem nebo bez katalyzátoru esterifikací dikarboxylových kyselin obecného vzorce  $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ , v němž R může být alkýlenový zbytek se 2 až 8 atomy uhlíku, nebo aromatický zbytek (popřípadě jen částečně), glykoly obecného vzorce  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , přičemž x má hodnotu od 2 do 8. Kromě toho se dobře hodí též dioly s postranními alkýlovými řetězci (například neopentylglykol) a éterglykoly (například dietylenglykol). K zajištění linearity

při esterifikaci se obvykle používá více než jeden mol glykolu na mol dikarboxylové kyseliny.

Hydroxypolyalkylenoxidy nebo polyétery jsou rovněž v podstatě lineární sloučeniny, obsahující koncové hydroxylové skupiny, jakož i éterové vazby nízkomolekulárních součástí. Polyétery odpovídají v podstatě obecnému vzorci  $\text{HO}[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_x\text{H}$ , přičemž  $n$  je číslo od 2 do 6 a  $x$  celé číslo. Protože polyétery poskytují polyuretany odolné proti hydrolýze, používají se přednostně, jestliže se takové polyuretany požadují. Polyacetáty se vyrábějí z aldehydů a přebytku vícesytných alkoholů. Nejznámější polyacetát je reakčním produktem z formaldehydu a etylénglykolu.

Dále jsou použitelné jiné sloučeniny uváděné v literatuře, jako například polyestery z laktonů, směsné polymery s esterovými, éterovými, acetátovými nebo uretanovými skupinami, vysokomolekulární sloučeniny s koncovými karboxylovými, aminovými nebo merkaptoskupinami.

Sloučeniny sloužící jako prodlužovače řetězců patří obvykle k následujícím třídám sloučenin: glykolům, glykoléterům, hydroxyalkyléterům hydrochinonu, aromátům a cykloalifátům s hydroxylovými skupinami a jiným sloučeninám uváděným v literatuře pro prodlužování řetězců.

Jako diisokyanátové složky se mohou použít k výrobě polyurethanů všechny z literatury známé organické diisokyanáty. Příkladem pro použitelné diisokyanáty jsou alifatické, jako tetrametyléndiisokyanát, hexametyléndiisokyanát, dekametyléndiisokyanát, aromatické, jako toluolen-2,4-diisokyanát, toluolen-2,6-diisokyanát, technické směsi diisokyanátu, 4,4'-difenylmetandiisokyanát, 3-metyldifenylmetan-4,4'-diisokyanát, m- a p-fenylendiisokyanát, p-xylen-diisokyanát, naftalen-1,5-diisokyanát, tetrahydro-naftalen-1,5-diisokyanát, difenyl-4,4'-diisokyanát, 3,3'-dimetyldifenyl-4,4'-diisokyanát, jakož i jiné alkyl, alkoxyl nebo halogensubstituované deriváty, cykloalifatické, jako dicyklohexylmetandiisokyanát, methylcyklohexyldiisokyanát, 2,2,4-trimethylhexyldiisokyanát, jakož i směsi těchto diisokyanátů.

Pro svou technickou dostupnost a pro jejich charakteristiku vzniklých polyuretanů se používá přednostně 4,4'-difenylmetandiisokyanátu a 2,4-(2,6)-toluylendiisokyanátu.

Polyuretany se vyrábějí podle známých způsobů a výroba se provádí převážně kontinuálně tak, že se složky přivádí současně nebo po sobě přes dávkovací čerpadlo do směšovací komory a pak vypouští na pás vedený ohřívací komorou. Po granulaci následuje obvykle skladování při vyšší teplotě k zajištění úplné reakce mezi hydroxylovými a isokyanátovými skupinami.

Jak již uvedeno, volí se molární poměry reakčních složek tak, aby reakční produkt

neobsahoval v podstatě žádné volné hydroxylové nebo isokyanátové skupiny.

Výšemolekulární hydroxylové sloučeniny, nízkomolekulární hydroxylové sloučeniny a diisokyanáty se uvádějí v reakci obvykle v molovém poměru 1:0 až 15, s výhodou 0,1 až 10:1 až 16, s výhodou 1,1 až 11, takže počet isokyanátových ekvivalentů odpovídá počtu přítomných hydroxylových ekvivalentů. Z uvedených reakčních poměrů reakčních složek a vyjmenovaných látek, popřípadě tříd sloučenin vyplývá, že jsou možné četné receptury a tím i vznik vlastností v širokém rozmezí.

Dále k tomu patří též nízkomolekulární sloučeniny obsahující hydroxylové nebo isokyanátové skupiny s polyuretanovými segmenty, jichž lze použít pro další reakce v roztoku. Výroba těchto sloučenin se provádí obvykle podle analogických principů syntézy. Reakce se však vede tak, aby nevznikly žádné vysokomolekulární elastomery, nýbrž pouze produkty o v podstatě nízké molekulové hmotnosti. Tyto nízkomolekulární sloučeniny obsahující hydroxylové nebo isokyanátové skupiny jsou obvykle snadno rozpustné, takže se během skladování projevují odbourávací reakce roztoků při dalším skladování silněji než při rozpouštění.

Kromě toho existuje mimo jiné též nutnost měnit koncentraci polyuretanových roztoků, jež nebyly vyrobeny rozpuštěním tuhých elastomerů, nýbrž prodloužením řetězců předpolymerů s isokyanátovými skupinami bifunkčními činidly prodlužujícími řetězce v přítomnosti vhodného rozpouštědla. Nečistotami zavlečenými při tomto postupu může dojít během skladování k odbourávacím reakcím.

Výroba polyuretanů v roztoku je v literatuře popsána. Podle uvedených údajů o způsobu se vyrobí z polyolů a diisokyanátů předadukty zahřátím na teplotu asi 60 až 120 °C.

Podle použitého reakčního poměru se polyoly „předprodlouží“ přes uretanové sloučeniny (NCO/OH menší než 2) nebo spojují na konci řetězců s diisokyanáty (NCO/OH = 2). Při molovém přebytku diisokyanátů více než 100 % (NCO/OH větší než 2) je kromě předpolymeru přítomen ještě volný diisokyanát. Rovněž lze zreagovat diisokyanát s molovým přebytkem polyolu a nechat reagovat produkt před vlastním prodloužením řetězců s dalším diisokyanátem. Polyoly použité pro výrobu předaduktů mají obvykle molekulové hmotnosti asi 300 až 5000, s výhodou 500 až 3000. Zbavují se zbytků vody ve vakuu (1,3 až 2 kPa) při teplotě 100 až 135 °C, nebo azeotropickou destilací. Jako diisokyanátů lze použít aromatických a/nebo cykloalifatických diisokyanátů. Dává se přednost arylendiisokyanátům, neboť jsou reaktivnější než alkylendiisokyanáty.

Velká variabilita polyuretanů/polymočoviny je vyvolána nejen velkým počtem možných

výchozích produktů — polyéterů, polyestérů, popřípadě jiných lineárních polymerů s koncovými hydroxylovými skupinami, nýbrž též množstvím možností obměn při vedení pochodu, zejména při prodlužování řetězců. K tomu je zapotřebí vyrobit v prvním stupni předadukty, jež mají koncové volné NCO-skupiny. Tyto se váží po rozpuštění při prodlužování řetězců s vhodnými látkami. Jako činidla prodlužující řetězce se hodí následující sloučeniny: alkoholy, diaminy, aminoalkoholy, močoviny, heterocyklické dusíkaté báze, hydrazin a jeho deriváty, voda. Jako rozpouštědel při reakci prodlužující řetězce se používají především dimethylformamid, dimetylacetamid, dimethylsulfoxid, tetrahydrofuran a/nebo aceton, dioxan, benzen, toluen, metyletylketon, metylénchlorid, chlorbenzen, etylacetát atd.

Pro slučování obou reakčních složek se zavedly dva základní pracovní postupy. Prodlužovač řetězců (ekvivalentní množství) se předloží rozpuštěný v rozpouštědle a tím současně zředí a rozpuštěný předadukt se postupně nebo rychle přidá nebo se opačně předloží roztok předaduktu a rozpuštěný prodlužovač řetězců se přidá ihned v celém množství nebo pozvolna.

V některých patentových spisech se nárokují též víceetapové prodlužování řetězců rozpuštěných předaduktů. U těchto způsobů se neprodužují řetězce předpolymerů obsahujících isokyanátové skupiny ihned, nýbrž syntézy vysokomolekulárního konečného stavu se dosahuje přes mezistupně obsahující aminové a isokyanátové skupiny.

Oproti bezrozpuštědlové výrobě polyuretanů se mohou u uvedeného způsobu použít pro prodlužování řetězců též bifunkční sloučeniny vysoce reaktivní vůči isokyanátu, protože rozpuštěním prodlužovačů řetězců a předaduktů se reakční rychlost obvykle velmi sníží.

Roztoky polymerů se mohou použít v různých aplikačních oblastech, jako například pro vrstvení pásových materiálů, pro výrobu fólií a mikroperézniých výrobků, vláken, nátěrových hmot, lepidel a po odstranění rozpouštědla též pro výrobu tvarových těles. Kromě toho jsou tyto roztoky vhodné pro impregnace.

Pro technické použití podobných roztoků je základním předpokladem, aby polyuretanové roztoky měly při stejné sušině vždy stejné dynamické a vnitřní viskozity (limitní viskozitní čísla) a aby při rozpouštění polymerů nedocházelo k jejich změně, protože se tím stává použití pevné technologie nemožným a přizpůsobování na základě rozdílných produktů činí potíže a kromě toho nelze zajistit rovnoměrnost vlastností konečných výrobků. Výkyvy v jakosti mohou snižovat užitnou hodnotu konečných výrobků, například fólií, vláken, povlaků a impregnací, pokud jde o pevnost, prodloužení a termoplasticitu, jež mohou vykazovat značné odchylky. Kromě toho se mění tak

důležité vlastnosti jako vrubová pevnost, pevnost v ohybu, pružnost, tvárnost, odolnost proti oděru, tvrdost, odolnost proti stárnutí a jiné vlastnosti, určující podstatně užitné vlastnosti polyuretanového výrobku.

Výroba polyuretanových roztoků pro uvedené účely použití je v literatuře čteně popsána. Podle stávajících popisů se polyuretany, zejména polyuretanové granuláty nebo štěpky, rozpustí obvykle při teplotách pod 100 °C v příslušných rozpouštědlech, přičemž se granuláty buď předbotnají při teplotě místnosti a pak při zvýšené teplotě za míchání rozpustí, nebo se granuláty přidávají po dávkách do ohřátých rozpouštědel za míchání.

Je známo, že všechny polyuretanové elastomery mají jen omezenou stálost proti hydrolytickým vlivům. Kromě toho má většina nečistot v rozpouštědlech, zejména organické báze, a z nich silně nízkomolekulární organické báze, během rozpouštění odbourávací účinek na polyuretany, takže se v závislosti na obsahu nečistot v rozpouštědlech a na době rozpouštění mění polyuretany tak, že dochází též k znatelným změnám charakteristik v důsledku více nebo méně odbourávaných produktů vlivem nekontrolovatelného uvolňování vazeb. Tím se ztěžuje použití těchto polyuretanových roztoků, popřípadě znemožňuje reprodukovatelnost aplikační technologie, neboť pochod rozpouštění vyžaduje teplo a intenzivní míchání se smykovými silami, takže se nežádoucí odbourávání ještě podporuje.

V literatuře je popsáno, že uretanové, močovinyové, alofanátové a biuretové skupiny jsou při teplotě 75 °C proti hydrolytickým účinkům podstatně odolnější než esterové skupiny, jež se štěpí již 0,5 N metanolem roztokem hydroxidu sodného nebo 0,5% metanolem roztokem kyseliny solné. Naproti tomu se projevují při vyšších teplotách silněji „rovnováhy štěpících činidel“, takže nestálost uretanových, močovinyových, alofanátových a biuretových seskupení stoupá. Isokyanátové adukty jsou štěpitelné aminy na močoviny již při nízké teplotě. Tato takzvaná aminolýza vede v každém případě k odbourávacím reakcím a tím ke změně polyuretanů. Protože též esterové seskupení podléhá zejména také aminolýze, jsou aminy v rozpouštědlech nežádoucí, neboť působí i v malé koncentraci a mění polyuretan během rozpouštění.

Podstatné rozdíly v charakteristice polymeru lze již očekávat při výrobě roztoků různé koncentrace, neboť pak během rozpouštění působí na polyuretan různá množství nečistot a tím odbourávání, popřípadě změna polyuretanu neprobíhá jednotně. Dále je známo, že se rozpouštědla před použitím k rozpouštění polyuretanů dočišťují nebo upravují jedním nebo několika pochody čištění, jako destilací, též úpravou aromatickým mono- nebo diisokyanátem podle čs. aut. osvědčení č. 126 965, čištěním pomocí

iontoměničů nebo úpravou dehydratačními činidly. Tyto pochody nevedou vždy k žádoucímu výsledku, neboť stopy nečistot se velmi nesnadno odstraňují. Odstraňování posledních stop nečistot je technicky a ekonomicky velmi náročné, takže se od toho většinou upouští a tím vzniká rozpouštědlo, jež nespíňuje všechny jakostní požadavky, přičemž podíly nečistot mohou ještě kolísat v určitých mezích.

Rovněž je známo použití sulfonylisokyanátů jako dehydratačních činidel v kapalných a těstovitých, popřípadě rozpouštědlových, čirých nebo pigmentovaných polyuretanových hmotách. Použití sulfonylisokyanátů má tu výhodu, že se adukty vzniklé reakcí nevysrážejí. Tyto sulfonylisokyanáty se nevyrábějí ve velkém objemu a tím nejsou pro technické použití k dispozici.

Použití solí betainu ke stabilizaci viskozity polyuretanových roztoků je známé. Soli betainu se však přidávají po rozpouštění, popřípadě po polyadičním pochodu dodatečně k zabránění změn polymeru během skladování.

Ze západoněmeckého vykládacího spisu vyplývá, že se četné polyuretanové roztoky vyrobené rozpouštěním tuhých polymerů v rozpouštědle nebo polymeraci v roztoku během skladování snadno nepříznivě mění a musí se tedy zpracovat během poměrně krátké doby po svém vyrobení. Podle uvedeného vykládacího spisu lze získat teplotálně polyuretanové roztoky přidávkem malých množství stabilizující organické sloučeniny, obsahující karboxylové skupiny, k polyuretanovým roztokům, zatímco se nestabilizovaný polyuretanový roztok snadno odbourává, skládá-li se za stejných podmínek. Popsaná stabilizace se omezuje pouze na dodatečnou stabilizaci roztoků. Na změnu polymeru během rozpouštění vlivem nečistot obsažených v rozpouštědle se nebere zřetel, takže se stabilizují pouze polyuretany již změněné během rozpouštění.

Při již navrženém způsobu úpravy dimethylformamidu jako rozpouštědla pro syntézy polyuretanů/polymočin spočívá myšlenka vynálezu v blokování nízkomolekulárních nečistot aktivních vůči isokyanátu pomocí isokyanátů, popřípadě diisokyanátů, aby se zabránilo vedlejším reakcím během pochodu.

Účelem vynálezu je zachování charakteristiky vlastností převážně lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujícími hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny při úpravě rozpouštědly.

Vynález vychází z úkolu změnit rozpouštědla takovým způsobem, aby nemohla vyvolat ani stimulovat odbourávací reakce u lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujícími hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny.

Podle vynálezu se dimethylformamid pro výrobu roztoků z lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujícími hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny, upravuje tím způsobem, že se difenylformamid upravuje přísadou metyljodidu, benzoylechloridu nebo kyseliny chloristé v množství 50 až 100 % hmot., vztaženo na reagující nečistoty, přičemž se vzniklé rozpustné reakční produkty ponechají v rozpouštědle, naproti tomu se nerozpustné reakční produkty mohou odfiltrovat nebo rovněž ponechat v rozpouštědle.

Nečistoty v rozpouštědle je možné nechat zreagovat úplně. Reakce pak ovšem musí probíhat tak dlouho, až příslušné nečistoty již nejsou dokazatelné.

Překvapivě bylo zjištěno, že obvykle postačí snížit podstatně obsah nečistot a že není třeba se zaměřovat na úplné zreagování, protože stopy nečistot zbylé takto v rozpouštědle nemají nepříznivý vliv na výsledek rozpouštění. Kromě toho bylo zjištěno, že roztok polyuretanu vyrobený s nepředupraveným rozpouštědlem má jiné charakteristiky, než roztok stejné koncentrace vyrobený s předupraveným rozpouštědlem, a to i tehdy, jsou-li nečistoty neupraveného rozpouštědla v rozmezí, kdy se o jejich nepříznivém vlivu již nedá prakticky hovořit. Jinými slovy, předupravou rozpouštědla se jeho charakter nápadně změní natolik, že jeho pomocí lze vyrobit roztoky polyuretanů z granulátů s jinými vlastnostmi, než je možné připravit s čistým, avšak nepředupraveným rozpouštědlem.

Použitím takto předupravených rozpouštědel k rozpouštění výšmolekulárních a nízkomolekulárních, přivážně lineárních polyuretanů je zaručeno, že se potlačí odbourávací reakce vlivem hydrolyzy, aminolýzy a jiných odbourávacích reakcí natolik, že se polyuretan ve své charakteristice nemění nebo mění nepodstatně, takže při aplikaci těchto roztoků nevznikají žádné obtíže, jež by bylo možno přisuzovat změně vlastností polyuretanu.

Bylo zjištěno, že se dynamická viskozita vznikajícího polyuretanového roztoku ustavuje v závislosti na obsahu nečistot přítomných v rozpouštědle. Kromě toho vznikají změny u limitního viskozitního čísla. Úpravou dimethylformamidu isokyanátem, kvartérizačními, neutralizačními nebo acylačními sloučeninami se nečistoty způsobující odbourávání polyuretanu zreagují, takže po rozpouštění polyuretanových granulátů se zjišťují nejvyšší hodnoty pro dynamickou viskozitu a limitní viskozitní číslo a spektrum vlastností polyuretanů zůstává zachováno. Pro výrobu polyuretanových roztoků uvedených v příkladech byl použit polyuretanový elastomer s následující charakteristikou:

			Zkušební metoda
Tvrdość:	Shore A	80 ± 5	TGL 14 365
Pevnosť v tahu:	N/mm <sup>2</sup>	35,0	TGL 53 504
Pevnosť v přetržení:	%	700	DIN 53 504
Rázová pružnosť:	%	400	TGL 24 415
Odolnosť proti dalšímu trhání:	N/cm	500	DIN 53 515
Odolnosť proti obruřování:	mm <sup>3</sup>	50	DIN 53 516
Zbytková deformace tlakem:	%	15	DIN 53 517
Hustota:	g/cm <sup>3</sup>	1,22	TGL 14 370
Sypná hmotnosť:	g/dm <sup>3</sup>	500	—

Dále uvedené příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu a nejsou myšleny jako jeho omezení: Uvedená procenta jsou procenta hmotnostní.

## Příklad 1

Polyuretanový granulát byl rozpuštěn v dimethylformamidu během 2,5 hodiny při 80 °C za míchání na 15% roztok.

Dimethylformamid použitý pro rozpuštění obsahoval následující nečistoty:

vodu	0,01 %
kyselinu mravenčí	2 · 10 <sup>-3</sup> %
dimethylamin	9 · 10 <sup>-3</sup> %
metanol	< 10 <sup>-4</sup> %

Polyuretanový roztok vykazoval při viskozitním limitním čísle 1,25 ml/g následující dynamické viskozity:

9660 mPa · s při 5 s <sup>-1</sup>
7000 mPa · s při 12,5 s <sup>-1</sup>
6880 mPa · s při 25 s <sup>-1</sup>
6160 mPa · s při 50 s <sup>-1</sup>

	A	B
vodu	0,01 %	0,01 %
kyselinu mravenčí	2 · 10 <sup>-3</sup> %	2 · 10 <sup>-3</sup> %
dimethylamin	0,054 %	0,50 %
metanol	< 10 <sup>-4</sup> %	< 10 <sup>-4</sup> %

Polyuretanové roztoky měly při viskozitním limitním čísle 1,03 ml/g (roztok A) a

0,99 ml/g (roztok B) následující dynamické viskozity:

A	B
24 700 mPa · s při 5 s <sup>-1</sup>	11 960 mPa · s při 8,28 s <sup>-1</sup>
22 000 mPa · s při 12,5 s <sup>-1</sup>	10 880 mPa · s při 20,7 s <sup>-1</sup>
20 300 mPa · s při 25 s <sup>-1</sup>	10 130 mPa · s při 41,4 s <sup>-1</sup>
16 600 mPa · s při 50 s <sup>-1</sup>	

## Příklad 4

Z polyuretanového granulátu byly připra-

veny 10% roztoky při 80 °C za míchání během 4 hodin. Dimethylformamid použitý jako rozpouštědlo obsahoval tyto nečistoty:

	A	B	C
vodu	0,02 %	0,02 %	0,02 %
kyselinu mravenčí	2 · 10 <sup>-3</sup> %	2 · 10 <sup>-3</sup> %	2 · 10 <sup>-3</sup> %
dimethylamin	8,5 · 10 <sup>-3</sup> %	0,5 %	0,051 %
metanol	10 <sup>-4</sup> %	10 <sup>-4</sup> %	10 <sup>-4</sup> %

## Příklad 2

Stejný polyuretanový granulát byl rozpuštěn během 2,5 hodiny při 80 °C za míchání na 15% roztok z dimethylformamidu s jiným obsahem nečistot:

voda	0,01 %
kyselina mravenčí	2 · 10 <sup>-3</sup> %
dimethylamin	0,51 %
metanol	10 <sup>-4</sup> %

Výsledný polyuretanový roztok vykazoval při viskozitním limitním čísle 1,07 ml/g následující dynamické viskozity:

3960 mPa · s při 8,28 s <sup>-1</sup>
3820 mPa · s při 20,7 s <sup>-1</sup>
3600 mPa · s při 41,4 s <sup>-1</sup>
3260 mPa · s při 82,8 s <sup>-1</sup>

## Příklad 3

Z polyuretanového granulátu byly připraveny během 2,5 hodiny (roztok A) a během 6 hodin (roztok B) při 80 °C za míchání 20% roztoky. Dimethylformamid použitý pro rozpuštění obsahoval následující nečistoty:

Vyrobené polyuretanové roztoky vykazovaly při viskozitních limitních číslech

A 1,23 ml/g  
B 0,69 ml/g

C 1,18 ml/g

následující dynamické viskozity:

A	B	C
1465 mPa . s při 8,56 s <sup>-1</sup>	390 mPa . s při 10 s <sup>-1</sup>	665 mPa . s při 8,56 s <sup>-1</sup>
1440 mPa . s při 21,4 s <sup>-1</sup>	430 mPa . s při 47,5 s <sup>-1</sup>	745 mPa . s při 21,4 s <sup>-1</sup>
1280 mPa . s při 42,8 s <sup>-1</sup>	400 mPa . s při 95 s <sup>-1</sup>	680 mPa . s při 42,8 s <sup>-1</sup>
1240 mPa . s při 85,6 s <sup>-1</sup>	395 mPa . s při 190 s <sup>-1</sup>	680 mPa . s při 85,6 s <sup>-1</sup>

#### Příklad 5

Polyuretanový granulát se rozpustí v předem upraveném dimethylformamidu na 10% a 15% roztok při 80 °C za míchání. Úprava dimethylformamidu je popsána u příkladu 6. Po době rozpouštění 4 hodiny se hlavní podíl ještě nerozpustil, nýbrž byl v nabobtnalém stavu. Při porovnávacích pokusech příkladů 1 a 4 (roztok A) bylo zjištěno, že polyuretanový granulát byl již rozpuštěn po 2,5, popřípadě 4 hodinách. Uvedené obsahy nečistot v rozpouštědle tedy již vedou k chemickému odbourání polyuretanu. Po době rozpouštění 10 hodin s upraveným dimethylformamidem byla zjištěna u 10% roztoku viskozita 3010 mPa . s při 8,28 s<sup>-1</sup> u 15% roztoku viskozita 18 300 mPa . s při 5 s<sup>-1</sup>. Roztok byl před měřením zfiltrován, protože obsahoval malá množství gelu. Po 22 hodinách rozpouštění (žádné podíly gelu) byly naměřeny následující hodnoty viskozit:

10% roztok  
(viskozitní limitní číslo 1,35 ml/g)

1310 mPa . s při 8,28 s<sup>-1</sup>  
1310 mPa . s při 20,7 s<sup>-1</sup>  
1370 mPa . s při 82,8 s<sup>-1</sup>

15% roztok  
(viskozitní limitní číslo 1,45 ml/g)

9560 mPa . s při 8,28 s<sup>-1</sup>  
8350 mPa . s při 20,7 s<sup>-1</sup>  
7460 mPa . s při 41,4 s<sup>-1</sup>  
6600 mPa . s při 82,8 s<sup>-1</sup>

Z hodnot je zřejmé, že došlo k tepelnému odbourání polyuretanu v důsledku dlouhé doby rozpouštění. Při použití takto upraveného dimethylformamidu se tedy nesmí doby rozpouštění nadměrně prodlužovat, nýbrž je třeba zbytková množství nerozpuštěného polyuretanu odfiltrovat, aby se zabránilo změně polyuretanu v důsledku tepelného odbourání.

20% roztoky se nedaly při použití upraveného dimethylformamidu během 22 hodin připravit. Roztoky obsahovaly ještě mnoho gelových podílů (asi 20 %, vztaženo na použitý polyuretan.

#### Příklad 6

2000 g dimethylformamidu s obsahem

0,01 % vody  
0,0019 % kyseliny mravenčí  
0,00085 % dimethylaminu  
0,0001 % metanolu

se uvede v reakci se 2,4 g 4,4'-difenylnmetandiisokyanátu 4 hodiny při 80 °C za míchání. Po této době není již dokazatelný žádný isokyanát.

#### Příklad 7

2000 g dimethylformamidu se stejným obsahem nečistot, jak uvedeno v příkladu 6, se zreaguje s 10,6 g 50% roztoku 4,4'-difenylnmetandiisokyanátu blokováným zpola metanclem při 80 °C za míchání. Po této době nelze dokázat již žádný isokyanát.

Při rozpouštění polyuretanového granulátu na 10% roztok při 80 °C za míchání vznikne roztok o dynamické viskozitě 3000 mPa . s při 25 s<sup>-1</sup> a viskozitním limitním čísle 1,42 ml/g.

#### Příklad 8

K 1000 g dimethylformamidu s obsahem 0,05 % dimethylaminu (celkový součet aminů se vyjadřuje jako dimethylamin) se přidá 1,60 g 70% kyseliny chloristé. Při rozpouštění polyuretanového granulátu na 10% roztok při 80 °C za míchání vznikne roztok o dynamické viskozitě 3040 mPa . s při 10,7 s<sup>-1</sup> a viskozitním limitním čísle 1,48 ml/g.

#### Příklad 9

K 1000 g dimethylformamidu s obsahem 0,005 dimethylaminu (celkový součet aminů vyjádřen jako dimethylamin) se přidá 315 mg metyljodidu.

10% polyuretanový roztok připravený s použitím takto upraveného dimethylformamidu měl dynamickou viskozitu 3120 mPa . s při 20,7 s<sup>-1</sup> a viskozitní limitní číslo 1,49 ml/g.

## Příklad 10

K 1000 g dimethylformamidu s obsahem 0,005 % dimethylamidu (celkový součet aminů vyjádřen jako dimethylamin) se přidá 156 mg benzoylchloridu. 10% polyuretanový roztok připravený pomocí takto upraveného dimethylformamidu má dynamickou viskozitu 3080 mPa . s při 20,7 s<sup>-1</sup> a viskozitním limitním čísle 1,48 ml/g.

Výpočet viskozitních limitních čísel byl proveden ze vztahu

$$\eta_l = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

jako

$$\eta_{rel} = \frac{t_L}{t_c}$$

t<sub>L</sub> = doba výtoku (střední hodnota) roztoku polyuretanu o koncentraci c,

t<sub>c</sub> = doba výtoku rozpouštědla,

c = 0,5 g PUR/100 ml roztoku.

Dynamická viskozita byla měřena viskozimetrem typu RN firmy Prüfgerätewerk Meidingen (NDR).

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy dimethylformamidu pro výrobu roztoků z lineárních polyuretanů a/nebo nízkomolekulárních sloučenin s polyuretanovými segmenty, obsahujícími hydroxylové, popřípadě isokyanátové skupiny, vyznačující se tím, že se dimethylformamid upravuje přísadou metyljodidu, benzoylchloridu

nebo kyseliny chloristé v množství 50 až 100 % hmot., vztaženo na reagující nečistoty, přičemž se vzniklé rozpustné reakční produkty ponechají v rozpouštědle a nerozpustné reakční produkty se odfiltrují nebo rovněž ponechají v rozpouštědle.