



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203191
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 220/10

(22) Přihlášeno 28 04 78
(21) (PV 2772-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 09 77
(P 27 41 196.7)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 15 10 83

(72)
Autor vynálezu

SÜLING CARLHANS dr., ODENTHAL, BALLÉ GERHARD dr.,
LEVERKUSEN, WALKOWIAK MICHAEL dr., KÖLN a
SCHULZ HANZ-HERMANN, LEICHLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby dvoufázového perlového polymeru

1

Vynález se týká způsobu výroby perlových polymerů radikálovou perlovou polymerací esterů kyseliny methakrylové a popřípadě dalších monomerů v přítomnosti polyurethanů rozpustných v monomerech a dispergátoru ve vodném prostředí.

Perlového polymethylmethakrylátu se používá jako suroviny pro dentální plastické hmoty. Výroba takových dentálních perli na bázi homopolymerů a kopolymerů methylmethakrylátu perlovou polymerací je známá a je například popsána v Houben/Weyl Methoden der Organischen Chemie sv. XIV/1 str. 406 až 420 a str. 1053 až 1058.

Znáмыми způsoby se získá perlový polymer s definovanou distribucí velikosti zrna. Tyto perly polymeru se mohou zpracovávat například na vstřikované předměty nebo na vytlačované profily a rovněž z nich lze vyrobit způsobem „prášek/kapalina“ podle patentu DE č. 737 058 zubní protézy.

Výrobky a předměty z polymethylmethakrylátu mají nevýhodu v tom, že mají velmi nízkou rázovou houževnatost. Tato nevýhoda zužuje použitelnost polymethylmethakrylátu, jako suroviny pro zubní protézy nebo si vynucuje alespoň částečné vyrovnání této nevýhody pomocí komplikovaných konstrukcí.

Je známo, že lze rázové houževnatosti

2

předmětů nebo výrobků z polymethylmethakrylátu zlepšit polymerními přísadami přidávanými při polymeraci monomerů. Obvykle se používá přísad, které mají více nebo méně výrazné vlastnosti kaučuku nebo elastomeru. V DT-OS č. 2 161 496 je například popsáno, že lze houževnatost polymethylmethakrylátu zlepšit tím, když se v reakčním prostředí v průběhu polymerace methylmethakrylátu ve hmotě vytvoří zesíťované polymery s teplotou skelného přechodu pod 0 °C a pak se dokončí polymerace methylmethakrylátu ve hmotě za tvarování. Vhodnými zesíťovanými polymery jsou vinylové polymery obsahující funkční skupiny, například hydroxyskupiny, zesíťované polyisokyanáty.

Dále je z DT-OS 2 003 365 známá výroba polymerů s různým obsahem polymerů methylmethakrylátu a zesíťovaných polyurethanů, které mají zlepšenou houževnatost tak, že se vyrobí gel z methylmethakrylátu a zesíťovaného polyurethanu a tento gel se pak nechá polymerovat ve hmotě v předložené formě.

Konečně je známá výroba polymerů polyadici sloučenin obsahujících alespoň dvě hydroxyskupiny, diisokyanátů a polymerovatelných ethylenicky nenasycených sloučenin obsahujících skupiny reaktivní vůči isokya-

nátovým skupinám a methylnmethakrylátu a popřípadě dalších monomerů ve hmotě za současného tvarování. Polyurethan se může vyrábět rovněž v methylnmethakrylátu, jako rozpouštědlo. Při polymeraci může dojít k zabudování methylnmethakrylátu a popřípadě přídavných monomerů do molekuly polyurethanu. Výsledné polymery mají mít oproti nemodifikovaným polymerům methylnmethakrylátu zlepšené mechanické vlastnosti, jako zvýšenou rázovou houževnatost (srovnej DT-OS 2 312 973 a 2 033 157).

Nyní se zjistilo, že zlepšené perly pro dentální použití, které lze zpracovávat postupem prášek/kapalina na dentální plastické hmoty lze získat radikálovou polymerací methylnmethakrylátu postupem perlové polymerace za použití dispergátoru v přítomnosti polyurethanmočovinného elastomeru rozpustného v monomeru, který je produktem reakce všemolekulárních dihydroxysloučenin, speciálních dále blíže charakterizovaných diisokyanátů, alifatických nebo cykloalifatických diaminů a popřípadě vůči isokyanátům monofunkčně reagujících přerušovačů řetězce.

Předmětem vynálezu je způsob výroby dvoufázového perlového polymeru se středním průměrem perel 10 až 150 μm tvořeného

A) 88 až 99,5 % hmotnostními polymeru sestávajícího ze zpolymerovaných jednotek alespoň jednoho esteru methakrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, přičemž polymer esteru kyseliny methakrylové obsahuje popřípadě až 30 % hmotnostních zkopolymerovaných jednotek alespoň jednoho monomeru zvoleného ze skupiny zahrnující estery akrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, hydroxyalkylestery kyseliny akrylové nebo methakrylové se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině, styren, vinylacetát, methakrylamid, akrylamid, kyselinu methakrylovou, kyselinu akrylovou a/nebo kyselinu itakonovou a

B) 0,5 až 12 % hmotnostními polyurethanu, vyznačený tím, že se polymeruje roztok

A₁) 88 až 110 hmotnostních dílů alespoň jednoho esteru methakrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, přičemž popřípadě až 40 hmotnostních dílů esteru methakrylové kyseliny je nahrazeno alespoň jedním monomerm zvoleným ze skupiny zahrnující estery akrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, hydroxyalkylestery akrylové nebo methakrylové kyseliny se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině, styren, vinylacetát, methakrylamid, arylamid, kyselinu methakrylovou, kyselinu akrylovou a kyselinu itakonovou a

B₁) 0,5 až 12 hmotnostních dílů polyurethanu, který byl získán z

- 1) alespoň jedné dihydroxysloučeniny,
- 2) diisokyanátů ze skupiny zahrnující

a) alifatické diisokyanáty s rozvětvenou uhlíkatou kostrou obsahující 7 až 36 atomů uhlíku,

b) cykloalifatické diisokyanáty a

c) alifatické nebo cykloalifatické diisokyanáty modifikované radikálovou roubovanou kopolymerací vinylových monomerů

3) alifatických nebo cykloalifatických diaminů a

4) monofunkčních přerušovačů řetězce popřípadě obsahujících nenasycené skupiny ve vodném prostředí, přičemž na 1 hmotnostní díl roztoku složek A₁ a B₁ připadá 0,7 až 3,5 hmotnostních dílů vodného prostředí za podmínek perlové polymerace v přítomnosti 0,5 až 2,5 % hmotnostního, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, alespoň jednoho radikálového iniciátoru rozpustného v monomeru, 0,5 až 100 % hmotnostních, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, dispergátoru, při teplotě 20 až 120 °C za tlaku o kolí nebo za tlaku až 2 MPa a popřípadě v přítomnosti 0,01 až 2 % hmotnostních, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, aniontového emulgátoru.

Je překvapující, že lze bez závad provádět perlovou polymeraci v přítomnosti shora uvedených polyurethanmočovinných, jednak proto, že vzniklý polymer a v něm rozptýlený elastomer tvoří dvě oddělené fáze a jednak proto, že roztoky polyurethanmočovinných elastomerů v esterech kyseliny methakrylové mají silně zvýšenou viskozitu oproti čistým monomerům, takže by se v důsledku silných intermolekulárních asociací mezi strukturálními elementy močoviny dalo předpokládat, že vzniknou hrubší perly, nevhodné jako surovina pro dentální použití.

Proti polyurethanovým elastomerům mají polyurethanmočoviny lepší mechanické vlastnosti, zejména mez pevnosti v tahu, tažnost a pružnost a závislost na teplotě. To je důsledkem silné asociace močovinných skupin vodíkovými můstky za vzniku tzv. tvrdých segmentů způsobujících fyzikální zesíťování elastomeru. Tyto tvrdé segmenty jsou vzájemně spojeny přes řetězce polyolové složky tvořící měkký segment. Uvedeného charakteru elastomerů se dosáhne za spolupoužití diaminů při polyadici s polyisokyanátem.

Polyurethanmočovinné elastomery, používané podle vynálezu, se mohou vyrobit způsoby známými v chemii polyurethanů z jedné nebo více všemolekulárních v podstatě lineárních diolových složek s molekulovou hmotností 400 až 6000, které jsou popřípadě z 0,5 až 25 % mol. nahrazeny lineárními nebo rozvětvenými alifatickými dioly s krát-

kým řetězcem obsahujícím 2 až 8 atomů uhlíku nebo jejich nižšími oligomery s molekulovou hmotností 62 až 400, dále diisokyanátu, diaminu sloužícího jako prodlužovač řetězce a oproti isokyanátu monofunkčního přerušovače řetězce obsahujícího popřípadě polymerovatelnou dvojnou vazbu.

Při praktickém provádění se může pracovat podle jednostupňového postupu, při kterém se všechny složky smísí a nechají reagovat najednou za vzniku výsledné polyurethanmočoviny, anebo podle dvoustupňového postupu, tj. přes předpolymer. Při dvoustupňovém postupu, kterému se při výrobě polymethanmočoviny používají podle vynálezu dává přednost, se nejprve z diolu nebo diolů a stechiometrického přebytku diisokyanátu vyrobí polyurethanový předpolymer nesoucí terminální NCO-skupiny a pak se k tomuto předpolymeru přidá prodlužovač řetězce, kterým je diamin. První stupeň se přitom může provádět ve hmotě. Při prodlužování řetězce se může zabránit příliš velkému zvýšení viskozity přidáním inertního organického rozpouštědla, které je inertní vůči isokyanátům. Když viskozita roztoku, která je měřítkem molekulové hmotnosti polyurethanmočoviny dosáhne předem určené požadované hodnoty, přeruší se provádění diaminu. Malé množství ještě přítomných volných NCO-skupin se odstraní pomocí monofunkčního přerušovače řetězců. Tento pracovní postup umožňuje lepší regulaci rozdělení různých segmentů podél polyurethanového řetězce a sledování průběhu reakce měřením viskozity.

Vhodnými dioly s delším řetězcem obsahujícími 2 terminální hydroxyskupiny v molekule jsou přednostně polyester, polyether, polyacetal, polykarbonáty, polyester-amidy a polyamidy s molekulovou hmotností 400 až 6000, které mají přednostně teplotu skelného přechodu $\leq -20^\circ\text{C}$. Obzvláštní přednost se dává polyester- a polyetherdiolům.

Jako polyester obsahující hydroxyskupiny přicházejí v úvahu například reakční produkty dvojmocných alkoholů s dvojsytnými karboxylovými kyselinami. Místo volných polykarboxylových kyselin se může při výrobě polyesterů použít odpovídajících anhydridů polykarboxylových kyselin nebo odpovídajících esterů, polykarboxylových kyselin s nižšími alkoholy nebo jejich směsí. Polykarboxylové kyseliny mohou být alifatické, cykloalifatické, aromatické a/nebo heterocyklické a mohou být popřípadě substituovány, například atomy halogenu a/nebo mohou být nenasyčené. Jako příklady lze uvést

kyselinu jantarovou,
kyselinu adipovou,
kyselinu korkovou,
kyselinu azelaovou,
kyselinu sebakovou,
kyselinu ftalovou,

kyselinu isoftalovou,
ftalanhydrid,
tetrahydroftalanhydrid,
hexahydroftalanhydrid,
tetrachlorftalanhydrid,
endomethylenetetrahydroftalanhydrid,
glutaranhydrid,
kyselinu maleinovou,
maleinanhydrid,
kyselinu fumarovou,
dimerizované mastné kyseliny, jako
kyselinu olejovou,
dimethylester kyseliny tereftalové,
bis-glykolester kyseliny tereftalové.

Jako vícemocné alkoholy přicházejí v úvahu například

ethylenglykol,
1,2- a 1,3-propylenglykol,
1,4- a 2,3-butylenglykol,
1,6-hexandiol,
1,8-oktandiol,
neopentylglykol,
cyklohexandimethanol,
[1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan],
2-methyl-1,3-propandiol, dále
diethylenglykol,
triethylenglykol,
tetraethylenglykol,
polyethylenglykoly,
dipropylenglykol,
polypropylenglykoly,
dibutylenglykoly a
polybutylenglykoly.

Rovněž lze použít polyesterů z laktonů, například ϵ -kaprolaktonu nebo hydroxykarboxylových kyselin, například ω -hydroxykapronové kyseliny.

Rovněž jako polyetherů se dvěma hydroxyskupinami lze podle vynálezu použít látek získaných o sobě známým způsobem, například polymerací epoxidů, jako ethylenoxidu, propylenoxidu, butylenoxidu, tetrahydrofuranu, styrenoxidu nebo epichlorhydrinu buď samotných, například v přítomnosti fluoridu boritého nebo adicí těchto epoxidů, popřípadě jejich směsí nebo několika epoxidů postupně na startovací složky s reaktivními atomy vodíku, jako jsou alkoholy nebo aminy, například voda, ethylenglykol, 1,3- nebo 1,2-propylenglykol, 4,4'-dihydroxydifenylpropan nebo anilin. Obzvláštní přednost se dává těm polyetherům, které obsahují převážně primární hydroxyskupiny (až 90 % hmotnostních, vztaženo na všechny hydroxyskupiny v polyetheru).

Jako polyacetal přicházejí v úvahu sloučeniny, které lze vyrobit například z glykolů, jako diethylenglykolu, triethylenglykolu, 4,4'-dioxethoxydifenyldimethylmethanu, hexandiolu a formaldehydu. Polyacetal vhodný pro způsob podle vynálezu lze též vyrobit polymerací cyklických acetalů.

Jako polykarbonáty s hydroxyskupinami přicházejí v úvahu rovněž o sobě známé lát-

ky, které lze vyrobit například reakcí diolů jako 1,3-propandiolu, 1,4-butandiolu a/nebo 1,6-hexandiolu, diethylen glykolu, triethylen glykolu, tetraethylen glykolu s diarylkarbonáty, například difenylkarbonátem nebo fosgenem.

Zástupci těchto sloučenin používaných podle vynálezu jsou uvedeni například v High Polymers, sv. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“, autoři Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, sv. I, 1962, str. 32 až 42 a str. 44 až 54 a sv. II, 1964, str. 5 až 6 a 198 až 199 a v Kunststoffs-Handbuch, sv. VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mnichov, 1966, například na str. 45 až 71.

Popřípadě spolupoužité dioly s krátkým řetězcem s molekulovou hmotností 62 až 400 jsou identické s dioly, které jsou stavebními kameny shora uvedených polyesterpolyolů.

Volba vhodného diisokyanátu je omezena jednak požadavkem na vysokou světlostalost, které se dosahuje jen za použití alifatických nebo alicyklických diisokyanátů a dále tím, že estery kyseliny akrylové a methakrylové zejména methylmethakrylát, používané jako rozpouštědla pro polyurethanmočoviny elastomery, jsou termodynamicky špatnými rozpouštědly elastomerů. To se projevuje jednak prudkým zvyšováním viskozity se stoupajícím obsahem močovinových skupin v polymerních řetězcích, a jednak zakalováním roztoků, když se použije alifatických diisokyanátů lineární strukturou řetězců. To vyplývá z toho, že vzniklé segmenty polymočoviny v důsledku chybějící sterické zábrany tak silně asociují, že v určité míře vykrystalují z roztoku. Tím vznikají též z těchto roztoků zakalené polymery. K tomuto jevu dochází například za použití v technologii nejčastěji používaného alifatického diisokyanátu, hexamethylendiisokyanátu. Z toho důvodu pro výrobu roztoků elastomerních polyurethanmočoviny podle vynálezu přicházejí v úvahu takové alifatické diisokyanáty, které mají složitější nelineární strukturu a pomáhají proto nalézt kompromis mezi požadovanou vzájemnou asociací močovinových segmentů a optickými vlastnostmi produktu. Takovými diisokyanáty jsou

A) alifatické diisokyanáty s rozvětvenou uhlíkatou kostrou se 7 až 36 atomy uhlíku, jako je například 2,2,4- nebo 2,4,4-trimethylhexan-1,6-diisokyanát jeho technické směsi, diisokyanáty odvozené od lysinu nebo diisokyanáty na bázi dimerizovaných mastných kyselin, které se vyrobí převedením těchto dikarboxylových kyselin s až 36 atomy uhlíku na odpovídající diaminy, které se pak podrobí fosgenaci.

B) cykloalifatické, diisokyanáty, například

1,3-cyklobutandiisokyanát,
1,3- a 1,4-cyklohexandiisokyanát,

2,4- nebo 2,6-diisokyanatano-1-methylcyklohexan nebo

4,4'-diisokyanatodicyklohexylmethan, buď na formě čistých geometrických isomerů nebo ve formě technických směsí dále 1-isokyanato-3,3,5-trimethyl-5-isokyanatomethylcyklohexan (isoforondiisokyanát) a

C) alifatické nebo cykloalifatické diisokyanáty modifikované radikálovou roubovanou kopolymerací vinylových monomerů, které se získají tak, že se v přítomnosti 100 dílů diisokyanátu polymeruje 10 až 100 dílů, přednostně 20 až 75 dílů vinylového monomeru, přednostně methylmethakrylátu pomocí radikálového iniciátoru polymerace, například organického peroxidu, jako dibenzoylperoxidu, terc.butylperoxooktoátu, atd. nebo alifatické azosloučeniny, jako azoisobutyronitrilu. Jako roubovací substrát se hodí vedle již uvedených diisokyanátů též alifatické diisokyanáty s lineárním uhlíkovým řetězcem, například hexamethylendiisokyanát. Ukázalo se, že tímto způsobem modifikované alifatické diisokyanáty vedou k polyurethanovým elastomerům, které jsou rozpustné v monomerním methylmethakrylátu na čirý roztok a při shodném nastavení indexů lomu polymerní a viskózní fáze se získají čiré polymery.

Přednostně se používá isoforondiisokyanátu a hexamethylendiisokyanátu nebo isoforondiisokyanátu modifikovaného roubovanou polymerací methylmethakrylátu, s obsahem polymeru až 50 %, přednostně až 40 procent.

Vhodnými diaminy podle vynálezu pro prodloužení řetězce jsou alkyldiaminy se 2 až 36 atomy uhlíku, například hexamethylendiamin, undekamethylendiamin, 2,2,4- nebo 2,4,4-trimethyl-1,6-diaminohexan nebo jejich technické směsi, diaminy odvozené od dimerizovaných mastných kyselin s až 36 atomy uhlíku, dále cykloalifatické diaminy s 5 až 25 atomy uhlíku, například různé diaminocyklohexany, diaminohexahydrotolueny a diaminodicyklohexylmethany, buď ve formě čistých polohových a geometrických isomerů nebo technických isomerních směsí a dále 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyklohexan (isoforondiamin). S výhodou se používá jako diaminu isoforondiaminu.

Po prodloužení řetězce se ještě přítomně volně isokyanátové skupiny nechají zreagovat s přerušovací řetězce, tj. sloučeninami monofunkčními vůči isokyanátům, například s alkoholy nebo aminy. Tyto látky mohou být nasycené (často se jim dává přednost) nebo olefinicky nenasyčené. Když se použije nenasyčených látek, zavedou se do polyurethanmočoviny nenasyčené skupiny, které se mohou zúčastnit polymerace methylmethakrylátu, čímž dojde k chemickému spojení polymerní a viskózní fáze. Vhodnými a přednostně používanými nasycenými přerušovací řetězce jsou například nižší alifatické alkoholy, přednostně s 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methanol, ethanol nebo butanol ne-

bo alifatické monoaminy, přednostně s 1 až 6 atomy uhlíku, jako je butylamin, dibutylamin nebo cyklohexylamin. Pro zavádění polymerovatelných dvojných vazeb se hodí například allylalkohol (přednostní látka), allylamin nebo zejména hydroxyalkylestery (se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině) α,β -nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 5 atomy uhlíku jako je zejména 2-hydroxyethylmethakrylát.

Při způsobu výroby perlového polymeru je důležitá volba použitého dispergátoru nebo dispergačního systému. Jako dispergátory se hodí jemně rozdělené anorganické sloučeniny, které jsou nerozpustné v polymeračním prostředí a které se popřípadě mohou vyrobit reakcí přímo v polymeračním prostředí. Obzvláště vhodné jsou nerozpustné soli kovů alkalických zemin, jako například sírany, fosforečnany a uhličitany kovů alkalických zemin. Obzvláště vhodný je uhličitán hořečnatý.

Dále se hodí jako dispergátory polymethakrylové kyseliny, kopolymery například kyseliny methakrylové s methylmethakrylátem nebo polyvinylalkoholy nebo částečně zmýdelněné polyvinylacetáty. Vhodnými dispergátory jsou dále deriváty celulózy, jako například methylcelulóza.

Dispergátorů se používá v množství od 0,5 100 % hmotnostních, přednostně od 1 do 50 % hmotnostních, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny.

Může být výhodné provádět perlovou polymeraci v přítomnosti malých množství emulgátoru. Obzvláště se k tomuto účelu hodí aniontové emulgátory, jako alkalické soli alifatických sulfokyselin s dlouhým řetězcem obsahujícím 6 až 30 atomů uhlíku nebo alkalické soli sulfátů alkoholů s dlouhým řetězcem obsahujícím 6 až 30 atomů uhlíku. Vhodnými přísadami jsou též stearan sodný nebo olejan draselný. Velmi dobře se osvědčily alkalické soli poloesterů kyselin sulfojantarové.

Emulgátorů se může používat v množství od 0,001 do 2 % hmotnostních, přednostně od 0,05 do 1 % hmotnostního, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny.

Jako startovací sloučeniny pro polymeraci se používá radikálového iniciátoru, tj. sloučeniny nebo směsi sloučenin, které se rozpadá na radikály a je schopna vyvolat polymeraci. Radikálové iniciátory musí být rozpustné v monomeru, což však nevylučuje, že by navíc nemohly být rozpustné též ve vodném polymeračním prostředí. Obzvláště vhodnými iniciátory jsou peroxidické sloučeniny nebo alifatické azosloučeniny. Tvorba radikálů se může výhodně ovlivnit použitím známých redox-aktivátorů, takže probíhá již při poměrně nízkých reakčních teplotách. Ve většině případů je však výhodné provádět polymeraci pomocí diacylperoxidů, které se dobře rozpouštějí v monomerech. Vhodnými diacylperoxydy jsou dibenzoylperoxid, bis-chlorbenzoylperoxid a dilauroylperoxid.

Vhodnými iniciátory perlové polymerace podle vynálezu jsou kromě toho peroxokarbonáty, jako například dicyklohexylperoxokarbonát nebo alkylacylperoxydy, jako terc.butylperoxopivalát.

Použití směsí diacylperoxidů a alkylacylperoxidů je často zvláště výhodné, když mají iniciační radikály vznikat již při nižších teplotách. Radikálových iniciátorů, popřípadě jejich směsí se používá v množství 0,5 až 2,5 procent hmotnostního, přednostně 0,7 až 1,5 procent hmotnostního, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny. Jako polymerovatelné sloučeniny se vyznačují polymerovatelné sloučeniny obsahující dvojně vazby uhlík-uhlík.

Polymerační teplota se řídí podle bodu varu použitých monomerů nebo monomerních směsí a leží podle teploty rozpadu použitého peroxidického iniciátoru při 20 až 120 °C. Přednostně se pracuje při 50 až 90 stupních Celsia a zvláště dobrých výsledků se dosáhne v rozmezí od 60 do 85 °C.

Pod pojmem perlové polymerace monomerů se rozumí polymerace těchto monomerů v míchaném nebo vířivém vodném prostředí. Podle nastavené rychlosti míchání a konstrukce míchadla se získají jemnější nebo hrubší perly s užší nebo širší distribucí velikosti zrn.

Pod vodným prostředím se rozumí voda, ve které jsou rozpuštěny dispergátory nebo emulgátory pomocné látky pro polymeraci. Těmito pomocnými látkami jsou v podstatě shora uvedené dispergátory, emulgátory a pufrý a zčásti též popřípadě radikálové iniciátory.

Pro dispergaci monomeru se obvykle používá účinných systémů míchadel, obzvláště účinná jsou rychloběžná kotvová nebo listová míchadla, která v reakčním prostředí vytvářejí vysokou turbulenci a udržují ji i během polymerace. Polymerace se může provádět bez tlaku nebo za přetlaku. Obzvláště dobrých výsledků se dosáhne, když se polymerace provádí za přetlaku dusíku, který činí až 2 MPa a přednostně až 0,8 MPa.

Polymerace monomeru se provádí až do co možno nejvyšší konverze. Zpravidla činí konverze monomeru 85 až 95 %.

Dvoufázové perlové polymery podle vynálezu lze zpracovávat na vstříkované předměty a vytlačované profily. Jejich hlavní použití je však použití jako perlových polymerů pro dentální aplikaci, zejména pro aplikaci technologií „prášek/kapalina“ popsanou například v patentu DE č. 738 058.

Díly a procenta v následujících příkladech jsou díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Výroba polyurethanmočovinyových roztoků v methylmethakrylátu používaných v příkladech

Polyurethanový roztok I

425 g (0,5 ekvivalentu) polyesterdiolu z

kyseliny adipové 1,6-hexandiolu a neopen-tylglykolu s hydroxylovým číslem 66 a střední číselnou molekulovou hmotností $\overline{M}_n$ 1700 (polyester A) se za vakua při 110 °C 30 minut zbavuje vody. Při 100 °C se pak přidá 83,3 g (0,75 ekvivalentu) isofofondiisokyanátu (IPDI). Po 4,5 hodinách klesne NCO-číslo na 1,99 % a zůstává konstantní. Tavenina předpolymeru se rozpustí v 2000 g methylmethakrylátu. Z NCO-čísla se vypočítá spotřeba isofofondiaminu (IPDA), jako prodlužovače řetězce, která činí 20,4 g. Prodlužovač řetězce se methylmethakrylátem zředí na 100 ml roztoku a tento roztok se při 40 °C přidává k roztoku předpolymeru. Přitom dochází k postupnému zvyšování viskozity. 30 minut po skončení přidávání je viskozita 2000 mPa.s (měřeno Haakeovým viskometrem, vřetenem č. 1 při 23 °C). Obsah pevných látek je 20 %.

Polyurethanový roztok II

Použije se stejné násady jako při přípravě roztoku I s tím rozdílem, že se reakce polyesteru s isokyanátem katalyzuje přísadou dibutylstannidilaurátu. NCO-číslo dosahuje po 3 hodinách konstantní hodnoty 2,1 %. Po rozpuštění předpolymeru v monomerním methylmethakrylátu se přikape roztok 21,6 gramů trimethylhexamethylendiaminu (směs stejných dílů 2,2,4- a 2,2,4-isomerů) v 80 g methylmethakrylátu. Prodlužování řetězce se přeruší po přidání 90 % roztoku a roztok se smísí se 3 ml methanolu.

Viskozita při 23 °C: 4500 MPa.s

Obsah pevných látek: 20 %.

Polyurethanový roztok III

297 g (0,35 ekvivalentu) polyesteru A (viz roztok I) a 131,3 g (0,15 ekvivalentu) lineárního polyesterdiolu z kyseliny adipové ftalanhydridu a ethylenglykolu s OH-číslem 64 a číselnou střední molekulovou hmotností $\overline{M}_n$ 1750 (polyester B) se roztaví a bez předběžného zbavování vody nechá reagovat s 72,2 (0,65 ekvivalentu) IPDI až do obsahu NCO-skupin 1,19 %. Tavenina se rozpustí ve 2000 g methylmethakrylátu. 11,95 g IPDA se rozpustí v methylmethakrylátu na objem 100 ml a tento roztok se po částech přidává k prvnímu roztoku, až se dosáhne viskozity 880 mPa.s při 23 °C. (Přidá se celkem 90 % roztoku). Přerušeni řetězců se provede přidavkem 1,0 g β -hydroxyethylmethakrylátu a 0,1 g oktoátu cínatého. Směs se homogenně rozmíchá a roztok se nechá stát přes noc. Obsah pevných látek je 20 %.

Polyurethanový roztok IV

297,5 g (0,35 ekvivalentu) polyesteru A a 131 g (0,15 ekvivalentu) polyesteru B se nechá bez předběžného zbavování vody rea-

govat při 100 °C s 78,8 g (0,75 ekvivalentu) modifikovaného hexamethylendiisokyanátu získaného polymerací 20 dílů hmotnostních methylmethakrylátu rozpuštěného v 80 dílech hexamethylendiisokyanátu, pomocí 0,1 dílu hmotnostního azoisobutyronitrilu. Modifikovaný diisokyanát má obsah NCO-skupin 40,0 %. Reakce se provádí až do dosažení obsahu NCO skupin 1,99 % a produkt se vyjme do 2000 g methylmethakrylátu. Prodlužování řetězce se provádí vypočteným množstvím 20,6 g IPDA rozpuštěným ve 100 ml methylmethakrylátu při 40 °C. Při přidání 90 procent tohoto roztoku se dosáhne viskozity 750 mPa.s/23 °C. Reakce se přeruší přidáním 1,6 g 2-hydroxyethylmethakrylátu a 0,1 gramů oktoátu cínatého. Obsah pevných látek v čirém bezbarvém roztoku je 20 %.

Polyurethanmočovínový roztok V

Směs 2965 g (1,75 molu) polyesteru A a 1275 g (0,75 molu) polyesteru B se roztaví a bez zbavování vody nechá při 100 °C reagovat se 722 g (3,25 molu) isofofondiisokyanátu po dobu 6 hodin. Po této době je obsah NCO-skupin 1,19 %. Reakční směs se vyjme do 24 800 g methylmethakrylátu a čirý roztok se při 40 °C v průběhu 4 hodin po částech smísí s roztokem prodlužovače řetězců, který se připraví rozpuštěním ekvivalentního množství 119,5 g (0,7 molu) isofofondiaminu v methylmethakrylátu na celkový objem 1000 mililitrů. Přitom průběžně stoupá viskozita. Poté co se přidá 90 % roztoku prodlužovače, dosáhne viskozita hodnoty 880 mPa.s (23 stupňů Celsia). Přidávání se přeruší a reakční směs se smíchá s 10 g 2-hydroxyethylmethakrylátu a 1 g oktoátu zinečnatého, které jsou oba rozpuštěny v methylmethakrylátu. Po 20 hodinách není již v roztoku detegovatelný žádný isokyanát. Obsah pevných látek je 20 %.

Příklad 1

V polymerační nádobě se stromečkovitým míchadlem se suspenduje 1875 hmotnostních dílů uhličitane hořečnatého v 18 600 hmotnostních dílech vody a do této míchané suspenze uhličitane hořečnatého se přidá 4050 hmotnostních dílů vody, která obsahuje 0,5 hmotnostního dílu laurylsulfátu. Jako směs monomeru a polyurethanu se ve vodné fázi disperguje 7566 hmotnostních dílů methylmethakrylátu (MAM) a 234 hmotnostních dílů (vztaheno na sušinu) polyurethanu ve formě polyurethanového roztoku I, 12 hmotnostních dílů cyklohexylperoxokarbo-nátu a 12 hmotnostních dílů dilauroylperoxidu. Míchadlo se otáčí při 250 otáčkách za minutu po dobu 20 minut. V reaktoru se dusíkem vytvoří přetlak 0,2 MPa, obsah reaktoru se vyhřeje na 80 °C a udržuje 2 hodiny při této teplotě.

Pak se reaktor ochladí na teplotu místnos-

ti, pH směsi se kyselinou sírovou upraví na 2,5 a kapalná fáze se od perel polymeru dekantuje. Přitom se oddělí perly polymeru obsahující plynové bubliny (300 hmotnostních dílů). Zbývající perly polymeru se promyjou vodou až do pH 5 promývacích louhů. Po usušení při 50 °C se získá 7020 hmotnostních dílů perel polymeru. Sítovou analýzou se zjistí hodnota LZ (střední velikost zrna) 62.

Příklad 2

Postupuje se podle příkladu 1, ale místo polyuretanového roztoku I se použije odpovídajícího množství polyurethanového roztoku II a místo dilaurylsulfátu se použije stejného množství sodné soli polooktylesteru kyseliny sulfojantarové. Ve výtěžku 7200 hmotnostních dílů se získají dentální perly vedle 90 hmotnostních dílů perel polymeru obsahujících plynové bubliny.

Sítovou analýzou se zjistí, že hodnota LZ perel je 35.

Příklad 3

Postupuje se jako v příkladě 2, ale použije se směsi methylethakrylátu a polyurethanu vyrobené způsobem popsaným shora v souvislosti s přípravou roztoku V s tím rozdílem, že se na polymeraci použije 7050 dílů hmotnostních methylethakrylátu a 450 dílů hmotnostních (sušina) polyurethanu.

Ve výtěžku 7000 dílů hmotnostních se získají perly polymeru, které mají hodnotu LZ zjištěnou sítovou analýzou 54.

Příklad 4

V polymerační nádobě se rozpustí 0,4 hmotnostního dílu sodné soli polooktylesteru kyseliny sulfojantarové a 150 hmotnostních dílů polyvinylpyrrolidonu s K-hodnotou 90 ve 23 000 dílech hmotnostních vody. Přísadou uhličitanu sodného se pH nastaví na 9 a vodný roztok se převrství směsí peroxid/monomer tohoto složení

7050 dílů hmotnostních methylethakrylátu
450 dílů hmotnostních polyurethanu (sušina) (polyurethanový roztok V)
12 dílů hmotnostních dilaurylperoxidu
12 dílů hmotnostních cyklohexylperoxykarbonátu

Vzdušný kyslík v reaktoru se vytlačí dusíkem a pomocí dusíku se nastaví přetlak 0,6 MPa. Otáčky stroměčkovitého míchadla se pomalu upraví na 300 ot/min. Směs se během 20 minut vyhřeje na 80 °C a míchá se 3 hodiny při této teplotě. Polymerační směs se ochladí na teplotu místnosti a uvolní se tlak. Perly polymeru se promyjí a malý podíl plovoucích perel se oddělí dekantací.

Výtěžek perel polymeru s hodnotou LZ 128 je 74 % hmotnostních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dvoufázového perlového polymeru se středním průměrem perel 10 až 150 μm tvořeného

A) 88 až 99,5 % hmotnostními polymeru sestávajícího ze zpolymerovaných jednotek alespoň jednoho esteru methakrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, přičemž polymer esteru kyseliny methakrylové obsahuje popřípadě až 30 % hmotnostních zakopolymerovaných jednotek alespoň jednoho monomeru zvoleného ze skupiny zahrnující estery akrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, hydroxyalkylestery kyseliny akrylové nebo methakrylové se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině, styren, vinylacetát, methakrylamid, akrylamid, kyselinu methakrylovou, kyselinu akrylovou a/nebo kyselinu itakonovou a

B) 0,5 až 12 % hmotnostními polyurethanu, vyznačený tím, že se polymeruje roztok

A1) 88 až 110 hmotnostních dílů alespoň jednoho esteru methakrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, přičemž popřípadě až 40 hmotnostních dílů esteru methakrylové

kyseliny je nahrazeno alespoň jedním monomerem zvoleným ze skupiny zahrnující estery akrylové kyseliny s 1 až 10 atomy uhlíku v alifatickém nasyceném alkoholickém zbytku, hydroxyalkylestery akrylové nebo methakrylové kyseliny se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině, styren, vinylacetát, methakrylamid, akrylamid, kyselinu methakrylovou, kyselinu akrylovou a kyselinu itakonovou a

B1) 0,5 až 12 hmotnostních dílů polyurethanu, který byl získán z

- 1) alespoň jedné dihydroxysloučeniny,
- 2) diisokyanátů ze skupiny zahrnující

a) alifatické diisokyanáty s rozvětvenou uhlíkatou kostrou obsahující 7 až 36 atomů uhlíku,

b) cykloalifatické diisokyanáty a

c) alifatické nebo cykloalifatické diisokyanáty modifikované radikálovou roubouvanou kopolymerací vinylových monomerů

3) alifatických nebo cykloalifatických diaminů a

4) monofunkčních přerušovačů řetězce popřípadě obsahujících nenasycené skupiny ve vodném prostředí, přičemž na 1 hmotnostní díl roztoku složek A₁ a B₁ připadá 0,7 až 3,5, hmotnostních dílů vodného prostředí za podmínek perlové polymerace v přítomnosti 0,5 až 2,5 % hmotnostního, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, alespoň jednoho radikálového iniciátoru rozpustného v monomeru, 0,5 až 100 % hmotnostních, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, dispergátoru, při teplotě 20 až 120 °C za tlaku okolí nebo za tlaku až 2 MPa a popřípadě v přítomnosti 0,01 až 2 % hmotnostních, vztaženo na polymerovatelné sloučeniny, aniontového emulgátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že složkou B₁ je v podstatě lineární bifunkční hydroxysloučenina se střední číselnou molekulovou hmotností $\overline{M}_n$ 400 až 6000 a teplotou skelného přechodu větší nebo rovnou -20 °C, zvolená ze skupiny zahrnující polyester, polyethery, polyacetal, polykarbonáty, polyesteramidy a polyamidy.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že složkou B₁ je polyesterdiol nebo polyetherdiol.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že složkou B₁ vedle složky B₁ definované v bodě 2 je alifatický diol s přímým nebo rozvětveným řetězcem se 2 až 8 atomy uhlíku v molekule nebo jeho nižší oligomer s číselnou střední molekulovou hmotností $\overline{M}_n$ 62 až 400 použitý v množství 0,5 až 25 % mol.), vztaženo na směs složek B₁.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že složkou B₄ je olefinicky nenasycená sloučenina obsahující alespoň jednu hydroxysku-

pinu a prostá olefinicky nenasycených polymerovatelných skupin.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že složkou B₄ je nižší alifatický nasycený alkohol s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alifatický monoamin s 1 až 6 atomy uhlíku.

7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že složkou B₄ je allylalkohol nebo alespoň jeden hydroxyalkylester se 2 až 4 atomy uhlíku v alkylskupině α,β -monoolefinicky nenasycené karboxylové kyseliny se 3 až 5 atomy uhlíku.

8. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím; že složkou B₄ je 2-hydroxyethylmethakrylát.

9. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako dispergátoru použije ve vodě nerozpustné soli kovu alkalických zemin.

10. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako dispergátoru použije uhlíkatanu hořečnatého.

11. Způsob podle bodu 1 až 8 vyznačený tím, že se jako dispergátoru použije kyseliny polymethakrylové.

12. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako dispergátoru použije polyvinylalkoholu.

13. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako dispergátoru použije polyvinylpyrrolidonu.

14. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako radikálového iniciátoru použije jednoho nebo více diacylperoxidů.

15. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačený tím, že se jako radikálového iniciátoru použije směsi alespoň jednoho diacylperoxidu a alespoň jednoho alkylacylperoxidu.