



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

208 612

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 05 12 79

(21) PV 8430 - 79

(51) Int. Cl.³ C 08 G 18/10

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu TURČÁNY JOZEF ing., BEHULA FRANTIŠEK ing. a KOPÁL PAVEL ing. CSc., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob prípravy stabilných polyuretánových roztokov

Vynález rieši nový progresívny spôsob prípravy polyuretánových roztokov pre lepidlá, laky a náterové hmoty.

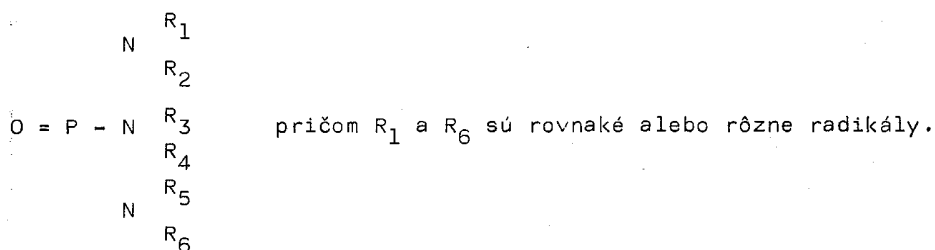
Príprava je vykonávaná jednostupňovým spôsobom, polyadíciou v organických rozpúšťadlách. Požadovaná molekulová hmotnosť polymeru a viskozita pripravených roztokov je zabezpečovaná postupným viacnásobným pridávaním izokyanátov a katalyzátora. Stabilita výsledných roztokov je zabezpečovaná prídavkom nízkomolekulárneho alifatického alkoholu alebo amínu. Izokyanátový index reakcie je v rozmedzí 98 - 110 %.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy stabilných polyuretánových /PUR/ roztokov v organických rozpúšťadlách z polyhydroxylzlučenín, diizokyanátov a nízkomolekulárnych diolov.

Konkrétnejšie možno uviesť, že vynález pojednáva o príprave polyuretánových roztokov, ktoré majú širokú oblasť použitia, ako laky, lepidlá, impregnujúce roztoky, náterové hmoty, roztoky pre výrobu pripravované máčaním, alebo odlievaním a pod.

Doteraz sa polyuretánové roztoky pripravujú väčšinou tzv. dvojstupňovým spôsobom. Najprv polyadíciou v tavenine sa pripraví kompaktný termoplastický polyuretán, ktorý sa potom rozpúšťa v organických rozpúšťadlách na potrebný roztok. V literatúre sú popísané práce, ktoré sa zaoberajú prípravou polyuretánových roztokov v dimetylformamide, tieto však pre výrobu náterových hmôt, lakov i lepidiel nie je možné použiť pre vysokú toxicitu rozpúšťadla a jeho vyšší bod varu. Dimetylformamid obsahuje zvyšky amínov, ktoré reagujú s polyuretánom, pričom dochádza pri skladovaní k zníženiu molekulovej hmotnosti polymeru a tým i viskozity roztokov.

Prípravou stabilných PUR roztokov sa zaoberá viacero patentov, ako napr. japonské patenty č. 53 - 39351 a 53 - 39352, kde pre zlepšenie stability polyuretánových roztokov je popísané použitie kyseliny kyanooctovej, metyletyl-, benzyl-, esterov kyseliny kyanooctovej, NH_3 , soli Na a K, POCl_3 alebo soli typu



Poľský patent č. 79605 popisuje spôsob prípravy PUR lepidiel v tavenine alebo roztoku tak, že ako východzia látka je použitý kopolyester zložený zo segmentov etyl-, butyl- alebo hexyl- adipátu a etylentereftalátu.

V patente USA č. 3 915 935 je popísaná príprava lepidla pozostávajúceho z dvoch zložiek. Jedna zložka je polyesterpolyol s funkčnosťou 2 - 3 a druhá zložka je predpolymer pripravený z rovnakého polyesteru a izokyanátu s funkčnosťou 2 - 3.

Francúzsky patent č. 1 565 259 sa zaoberá prípravou na tlak citlivých PUR lepidiel, u ktorých má polymér dĺžku hlavného reťazca medzi dvoma vetvami najmenej 130 atomov C.

Predmetom patentu NSR č. 2 221 798 je príprava polyuretánmočovín v roztoku, pričom súčasne s polyoxizlúčeninami sú do reakcie pridávané nízkomolekulárne dioxizlúčeniny obsahujúce terciárny dusík v množstve 0,05 - 1 mol na kg polyuretánmočoviny.

Väčšina spôsobov prípravy polyuretánových roztokov má nevýhodu v tom, že sú dvojstupňové, pričom kritickou je práve polyadícia v bloku, keď po zhomogenizovaní jednotlivých ingredientov a odliatí do foriem je nutná teplota pri 120 - 150 °C pre dosiahnutie potrebnej molekulovej hmotnosti. Ťažko kontrolovateľný a ovladateľný stupeň polyadície nezaťažuje prípravu polyméru žiadateľných a reprodukovateľných vlastností. Potom následne i

208 612

roztoky z takto v bloku pripravených polyuretánov majú rôznu viskozitu a často polyadícia pokračuje i v roztoku až do vytvorenia nežiadúceho gelu.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob prípravy stabilných polyuretánových roztokov z polyhydroxylzlučenín, diizokyanátov, nízkomolekulárnych diolov v organických rozpúšťadlách uskutočňuje tak, že polyol sa po odvodnení nechá reagovať s 85 - 98 hmotnostných % stechiometrického množstva diizokyanátu odpovedajúceho celkovému množstvu aktívneho vodíka do reakcie vstupujúcich látok, vzniklý predpolymér následne reaguje s nízkomolekulárnym diolom s obsahom 1/4 - 3/4 katalyzátora polyadičnej reakcie, zvyšovanie viskozity reakčného prostredia je regulované postupným pridávaním organických rozpúšťadiel a udržiava sa v rozmedzí 10 000 - 100 000 mPa.s pri teplote od 25 do 80 °C, reakčný produkt sa čiastočne zosieti prídavkom 2 - 15 hmotnostných % diizokyanátu a zostávajúcich 3/4 - 1/4 katalyzátora tak, aby izokyanátový index reakcie mal hodnotu 100 - 110 % a polyadičná reakcia sa terminuje prídavkom alifatického alkoholu, tvrdosť výsledného polyméru sa reguluje pomerom aktívneho vodíka v polyole k aktívnemu vodíku v diole v rozmedzí 1 : 4 a 1 : 70, zriedením roztoku rozpúšťadlami sa dosiahne požadovaná viskozita a jej stabilita sa zabezpečí prídavkom lineárneho amínu, s počtom 2 - 8 uhlíkov v reťazci, v takom množstve, aby na 200 - 500 uretánových väzieb pripadala jedna amino skupina.

Postupom podľa vynálezu sa dosiahne nielen výstavby polyméru a jeho súčasného rozpúšťania v jednom stupni, ale aj kontrola jeho molekulovej hmotnosti, a to zabudovaním prietokového viskozimetra do reakčného zariadenia, Priama kontrola konverzie meraním viskozity, ktorá je funkciou molekulovej hmotnosti zabezpečí zvládnutie chemizmu reakcie a tým dobrú reprodukovateľnosť roztokov.

Roztokovú polyadičnú reakciu je možné po dosiahnutí požadovaného stupňa konverzie ukončiť prídavkom alkoholu, alebo amínu. Obmenou pomeru polyolu k nízkomolekulárnemu diolu je možné riadiť fyzikálno-mechanické vlastností pripraveného polyuretánu vo veľmi širokom rozmedzí podľa toho, k akým účelom sa polyuretánový roztok pripravuje, či má byť použitý ako lepidlo alebo lak a pod. Molárny pomer polyolu k nízkomolekulárnemu diolu je v rozmedzí 1 : 0,1 - 7 molov. Množstvá nízkomolekulárneho diolu na spodnej hranici uvedeného rozmedzia do 1,5 molu nízkomolekulárneho diolu na 1 mol polyolu poskytujú filmy mäkkšie s vysokou ťažnosťou vhodné pre lepidlá. Postupným zvyšovaním množstva nízkomolekulárneho diolu vo vzájomnom pomere k polyolu, filmy sú tvrdšie vhodné pre aplikácie na laky a náterové hmoty.

Polyuretánové roztoky pripravené roztokovou polyadiciou sú dostatočne stabilné, ale ich dlhodobú stabilitu zabezpečí prídavok alifatického lineárneho amínu s počtom 2 - 8 uhlíkov v reťazci.

Účinok katalyzátora roztokovej polyadície je možné využiť i následne pri sietovaní polyuretánových polymérov pripravených podľa tohoto vynálezu s viacfunčnými izokyanátmi.

Nasledujúce príklady prevedenia podrobnejšie objasňujú podmienky prípravy polyuretánových roztokov podľa tohoto vynálezu.

P r í k l a d 1

Do sulfonačnej banky sa naváži 150 g polyesterpolyolu, charakterizovaného molekulovou hmotnosťou 2 000 a OH číslom 56 mg KOH g⁻¹, ktorý sa za vákua a teploty 110 °C počas jednej hodiny odvodní. Teplota odvodneného polyésteru sa zníži na 90 °C a pridá sa 30 g šupienkového difenylmetán 4,4' diizokyanátu. Príprava predpolyméru sa ukončí za 30 minút.

Potom sa pridá do reakčnej zmesi 4 g butándiolu 1,4, v ktorom je rozpustené 0,05 g trietyléndiamínu. Keď viskozita roztoku vystúpi na hodnotu 50 000 mPa.s, pridá sa 50 g toluenu. V priebehu ďalších 90 minút sa trikrát pridá striedavo 0,6 g difenylmetán 4,4' diizokyanátu s 0,10 g trietyléndiamínu a 70 g toluenu. Po ďalších 30 minútach sa pridá 110 g toluenu a 1,5 g metylalkoholu na ukončenie reakcie. Pripravený roztok sa zriedi 370 g acetonu a viskozita sa stabilizuje prídavkom 3,2 g butylamínu.

Takto pripravený roztok polyuretánu mal viskozitu 1 800 mPa.s a bol dobrým lepidlom s konečnou pevnosťou lepeného spoja úseň - polyuretán 46 N.cm⁻¹.

P r í k l a d 2

Do sulfonačnej banky sa naváži 200 g komerčného polykaprolaktonu charakterizovaného molekulovou hmotnosťou 3 000 a OH číslom 36 mg KOH g⁻¹. Násada sa počas jednej hodiny pri teplote 115 °C a vákuu odvodní a do banky sa pridá 28,5 g roztaveného difenylmetanu 4,4' diizokyanátu. Po 45 minútach sa pridá 4,5 g 1,4 butandiolu, v ktorom bolo rozpustené 0,1 g trietyléndiamínu a 100 g toluenu. Keď sa zmes stáva nemiešateľnou pridá sa 100 g toluenu a následne 1 g difenylmetán 4,4' diizokyanátu a 0,2 g trietyléndiamínu. Keď viskozita reakčnej zmesi dosiahne hodnotu 70 000 mPa.s pridá sa ďalších 100 ml toluenu a reakcia prebieha za stáleho miešania ďalšie dve hodiny. Po tomto čase sa pridá 100 ml toluenu a 1 g bezvodného etylalkoholu na ukončenie sieťovacej reakcie. Po ochladení na teplotu 60 °C sa pridá 540 g acetonu a 5,5 g butylamínu.

Týmto postupom sme pripravili 25 % roztok polyuretánu v organických rozpúšťadlách, ktorý mal viskozitu 3 500 mPa.s pri 25 °C a bol použitý ako lepidlo v obuvníckej výrobe. Po jeho zmiešaní s 8 % triizokyanátu sa použil na spájanie lepením PVC s prírodnou úšňou. Pevnosť lepeného spoja bola 50 N. cm⁻¹.

P r í k l a d 3

Do trojhrdlej sulfonačnej banky vybavenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa navážilo 250 g komerčného polyésteru charakterizovaného molekulovou hmotnosťou 2 000, OH číslom 56 mg KOH g⁻¹ a obsahom vody max. 0,03 % a 69 g toluendiizokyanátu, izomérskej zmesi 80/20. Reakčná zmes sa vyhriala na teplotu 80 °C. Po 60 minútach sa predpolymér zriedil prídavkom 100 g metyletylketonu a pridalo sa 25 g butandiolu 1,4 a 0,02 g dibutylcindilaurátu. Reakčná teplota sa udržiavala pri bode varu metyletylketonu. V priebehu ďalších 80 minút sa dvakrát striedavo pridalo 1,5 g toluendiizokyanátu a 80 g metyletylketonu s obsahom 0,02 g dibutylcindilaurátu. Po ďalších 60 minútach bola reakcia zastavená prídavkom 2 g metylalkoholu v 50 g metyletylketonu. Po ochladení na teplotu 60 °C sa roztok zriedil prídavkom 210 g acetonu a stabilizoval sa s 4,8 g butylamínu.

208 612

Získal sa 40 % roztok polyuretánu, ktorý sa použil ako základ do lakov pre lakovanie polyuretánových podošiev. Po vyschnutí bol film dostatočne tvrdý, pružný a lesklý. Súdržnosť laku s povrchom polyuretánovej podošvy bola $19,5 \text{ N.cm}^{-1}$.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy stabilných polyuretánových roztokov z polyhydroxylzlúčenín, nízko-molekulárnych diolov a diizokyanátov v organických rozpúšťadlách, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že polyhydroxylzlúčenina sa za vákua odvodní, nechá zreagovať s 85 - 98 hmotnostných % stechiometrického množstva diizokyanátu odpovedajúceho celkovému množstvu aktívneho vodíka do reakcie vstupujúcich surovín a vzniklý predpolymér následne reaguje s nízko-molekulárnym diolom s obsahom $1/4 - 3/4$ katalyzátora polyadičnej reakcie, zvyšovanie viskozity reakčnej zmesi je regulované postupným prídáním organických rozpúšťadiel a udržiava sa v rozmedzí 10 000 - 100 000 mPa.s pri teplotách od 25 do 80°C , reakčný produkt sa čiastočne zosieti prídavkom 2 - 15 hmotnostných % diizokyanátu a zostávajúcich $3/4 - 1/4$ katalyzátora tak, aby izokyanátový index reakcie mal hodnotu 98 - 110 % a polyadičná reakcia sa terminuje prídavkom alifatického alkoholu, pričom pomer aktívneho vodíka v polyole k aktívnemu vodíku v diole je v rozmedzí 1 : 4 až 1 : 70, roztok sa zriedi rozpúšťadlami na požadovanú viskozitu a jeho stabilita sa zabezpečí prídavkom lineárneho amínu s počtom 2 - 8 atomov uhlíka v reťazci v množstve, aby na 200 - 500 uretánových väzieb pripadala jedna aminoskupina.
2. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že ako polyhydroxylzlúčenina sa použije polykaprolakton charakterizovaný molekulovou hmotnosťou 2 000 - 4 500 a hydroxylovým číslom 25 - 60 mg KOH g^{-1} a ako diizokyanát sa použije čistý 4,4' difenylmetandiizokyanát prípadne toluendiizokyanát alebo ich zmes.
3. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že ako polyhydroxylzlúčenina sa použije polyesterpolyol charakterizovaný molekulovou hmotnosťou 1 500 - 2 500 a hydroxylovým číslom 40 - 70 mg KOH g^{-1} a ako diizokyanát sa použije čistý 4,4' difenylmetandiizokyanát, toluendiizokyanát, hexametyléndiizokyanát alebo ich zmes.
4. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že ako polyhydroxylzlúčenina sa použije zmes polykaprolaktonu podľa bodu 2 a polyesterpolyol podľa bodu 3 a ako diizokyanát sa použijú čisté chemikálie alebo zmesi podľa bodu 3.