



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 343

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 09 75
(21) PV 6443-75

(51) Int. Cl.³ C 08 G 18/10
// C 08 G 18/28

(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 01 10 82

(75)
Autor vynálezu WALTER KLAUS dr., MEY HORST a LOOSE UTA, FREIBERG (NDR)

(54) Způsob výroby segmentovaných polyuretanů/polymočovín v roztoku

1

Vynález se týká způsobu výroby segmentovaných polyuretanů/polymočovín v roztoku reakcí polyolů, diisokyanátů a bifunkčních prodlužovačů řetězců.

Roztoky polymerů jsou vhodné pro výrobu mikrepérových povlaků, popřípadě fólií, kompaktních krycích vrstev, popřípadě fólií a vláken z těchto roztoků. Kromě toho se uvedené roztoky hodí pro impregnace a po odstranění rozpouštědla pro výrobu tvarovaných těles.

Základním předpokladem pro použití polyuretanů/polymočovín, jejichž syntéza byla provedena v roztoku, je reprodukovatelnost výroby a stabilita těchto roztoků, jinak vznikají při zpracování obtíže, neboť odchylky vlastností roztoků nelze jednoduše vyrovnat změnami v aplikační technologii.

Výroba polyuretanů/polymočovín pro uvedené účely použití byla již popsána. Podle známých popisů se z polyolů v diisokyanátu připraví zahřátím na asi 60 až 120 °C predukt. Podle použitého reakčního poměru se polyoly "předprodlouží" (NCO/OH menší než 2) na předpolymer přes metanové vazby nebo váží 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 reagovat diisokyanát s molovým

188 343

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 (1300 až 2000 Pa) při 100 až 135 °C nebo azeotropickou destilací. Jako diisokyanátů lze použít aromatických a/nebo cykloalifatických diisokyanátů. Dává se přednost aryldiisokyanátům, neboť jsou reaktivnější než alkylendiisokyanáty.

Velká variabilita polyuretanů/polymocovin je vyvolána nejen velkým počtem možných výchozích produktů - polyéterů, polyesterů, 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 čimidla prodlužující řetězce se hodí následující sloučeniny: alkoholy, diaminy, aminealkoholy, močoviny, heterocyklické dusíkaté báze, hydrazin a jeho deriváty, voda. Jako rozpouštědla při reakci prodlužující řetězce se používají především dimethylformamid, dimethylacetamid, dimetylsulfoxid, tetrahydrofuran a/nebo aceton dieter, benzen, toluen, metyletylketon, metylenchlorid, 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.

Podle uvedeného principu lze vyrobit roztoky polyuretanů/polymocovin, jež však vykazují při použití stejných molových poměrů reakčních složek a stejných reakčních podmínek následkem nepatrných kvalitativních výkyvů a možných vedlejších reakcí během syntézy silné výkyvy vlastností a tím se nedají použít nebo se dají použít jen omezeně pro uvedené účely.

Je známo, že polyoly obsahují malé množství vody, což je podmíněno výrobou, popřípadě přijímají vodu v důsledku své hygroskopičnosti a jejich odvodnění až do úplné bezvodosti není možné. Nejpoužívanější rozpouštědlo dimethylformamid obsahuje zlomek procenta vody a jiné vůči isokyanátu aktivní nečistoty. V důsledku překrývání reakcí je též nutné počítat s poklesem efektivního obsahu použitého diisokyanátu následkem vzniku dimerů.

Vzhledem k těmto skutečnostem není použití pevné receptury pro reprodukovatelnou výrobu polyuretanů/polymocovin v roztoku možné, protože nepatrné množství nečistot aktivních vůči isokyanátu řídí reakci vždy k jiným konečným produktům.

U způsobů výroby polyuretanů/polymocovin v roztoku popsaných v literatuře se obecně vychází z pevných receptur a obměňují se pouze nejrozumnější diisokyanáty výše a nížemolekulární bifunkční sloučeniny, regulátory řetězců a popřípadě rozpouštědla.

Zvláštní důraz se v popisech klade často na nové třídy sloučenin použitých pro prodlužování řetězců pro syntézu polyuretanů/polymečevin s novými vlastnostmi.

V malém počtu případů se věnuje pozornost problematice reprodukovatelné výroby takových resteků. Nepoukazuje se například na to, že syntetizované předadukty vykazují výkyvy obsahu isokyanátu. Jak již popsáno, jsou výkyvy způsobeny jakostí surovin, (obsahem zbytkové vody v polyolu, odchylkami hydroxylového čísla, efektivním obsahem diisokyanátu menším než 100) a též možnými vedlejšími reakcemi.

Dále nebyly dosud popsány žádné metody čištění pro tyto předadukty, obsahující isokyanát.

Při provádění syntéz polyuretanů/polymečevin v resteku má použité rozpouštědlo rozhodující vliv na průběh reakce. Přítomné nečistoty (například voda) mohou již působit jak prodlužovač řetězců, popřípadě, obsahují-li monofunkční skupiny, se část přítomného isokyanátu blokuje a není tím již k dispozici pro prodloužení řetězců. Nejčastěji používané rozpouštědlo dimethylformamid nelze kromě toho považovat za zcela inertní vůči diisokyanátu. Než se tedy zahájí reakce prodlužování řetězců přísadou nízkomolekulárních, bifunkčních sloučenin, došlo již předtím k neodhadnutelné nebo vypočítatelné ztrátě isokyanátu.

Syntézu lze pak regulovat pouze přes učenčovací reakci. Při použití uvedeného principu reakce je nutno počítat, s tím, že roztoky polyuretanů/polymečevin obsahují nízkomolekulární bifunkční sloučeniny. Přebytky takových sloučenin mohou při aplikaci vést již k obtížím (toxicitě, stabilitě). Též dodatečná přísada stabilizátorů vede obecně k potížím (koroze zařízení, přídavné látky v regeneračních lázních).

Při již navrženém postupu podle takzvaného jednostupňového prodlužování řetězce se na základě obsahu isokyanátu resteku předaduktu přidává prodlužovač řetězců dodávkuje, až se dosáhne požadované viskozity.

Ke stavu techniky patří též způsoby vícestupňového prodlužování řetězce.

Přídavkem sloučenin prodlužujících řetězce v nedostatku a dodatečným přídavkem diisokyanátu k částečně předprodloužením makrodiisokyanátu a opětným prodloužením řetězce diisokyanát má být zabráněno podle dříve popsaného způsobu nedostatku aminů, pokud jde o stabilitu výsledných resteků. Tento způsob lze považovat na základě dlouhé reakční doby za druhý stupeň prodlužování řetězců.

V jiném známém způsobu se uvádí v reakci v prvním stupni přepolymer s koncovými isokyanátovými skupinami s přibližně stechiometrickým množstvím bifunkční sloučeniny v přítomnosti rozpouštědla. Vznikne viskózní a reaktivní restek polymeru, jenž se pak zreaguje s dalšími prodlužovacími řetězci (s velkou reaktivitou) a poté se přidá další předpolymer v množství o něco menším než stechiometrickém, vztaheno na další činidlo pre-

dluhující řetězce.

U jiné varianty způsobu se vychází z toho, že se předadukty s koncovými NCO-skupinami v přebytku uvedou v reakci s prodlužovači řetězců, takže vznikají nízkomolekulární polyuretany s koncovými aminoskupinami, jenž se prodlužují dávkovaným přídavkem diisokyanátů nebo předpolymerů. Poměry reaktivních skupin by měly být molární, protože malé odchylky od tohoto poměru ve směru k mírnému přebytku jedné nebo druhé složky vedou k již zmíněným problémům z hlediska ovládnutí pochozu a nestability roztoků polyuretanu/polymochoviny. Kromě toho mají obě složky toxické účinky, popřípadě působí dráždivě na živé organismy, takže jsou v konečném produktu nežádoucí.

Použití těchto způsobů rovněž nedovoluje plně vyrovnat vliv výkyvů jakosti surovin podmíněné výrobou, protože neexistují z již uvedených důvodů žádné východní body pro množství prodlužovačů řetězců a nízkomolekulární polyuretan, vznikající v prvnímu stupni, může vykazovat velmi různou distribuci molekulových hmotností.

Pro reakci s diisokyanáty, popřípadě předpolymery k nastavení požadované viskozity jsou přítomny vždy rozdílné reakční produkty z prvního stupně prodlužování řetězců, takže se musí počítat s tím, že vlastnosti syntetizovaných polyuretanů (polymochovin) kolísají vzduch stejné viskozity. Tyto výkyvy ztěžují již aplikační technologii a omezují použitelnost takových roztoků.

Základem již popsaného postupu víceetapového prodlužování řetězců je myšlenka syntézy polyuretanů/polymochovin z předaduktů v roztoku přes meziprodukty, obsahující polyuretanové segmenty, mající hydroxylové, popřípadě aminové skupiny a v dalším průběhu procesu mající isokyanátové skupiny, a obsahují popřípadě nízkomolekulární polyuretany/polymochoviny, neovlivňující charakteristiku vysokomolekulárních polyuretanů/polymochovin, nebo ovlivňují pouze nepodstatně.

Dále patří ke stavu techniky výroba skladovatelných polyuretanových hmot s volnými hydroxylovými a/nebo aminovými skupinami, jež se uvádějí v reakci s přebytkem polyisokyanátu za současného přídavku organické sloučeniny nejméně s dvěma alifaticky vázanými hydroxylovými a/nebo aminovými skupinami o molekulové hmotnosti pod 500 a za vytváření a přísunu tepla. Přitom má být množství polyisokyanátu v přebytku nad součet hydroxylových a/nebo aminových skupin počítáno včetně organické sloučeniny o molekulové hmotnosti pod 500.

Výroba vyšemolekulárních polyhydroxylových sloučenin s polyuretanovými segmenty reakcí směsí z vyšemolekulárních prakticky lineárních polyhydroxylových sloučenin, převážně se sekundárními hydroxylovými skupinami, a glykolů s dvěma primárními hydroxylovými skupinami a diisokyanátů při molárním poměru 2 : 1 : 2, popřípadě 2 : 2 : 3, je popsána. Vyšemolekulární polyhydroxylové sloučeniny s polyuretanovými segmenty se uvádějí v reakci s diisokyanáty a nízkomolekulárními činidly prodlužujícími řetězce, obsahující nejméně

dva vedíkové atomy reagující s isokyanáty, v tavenině.

Polyuretany/polymočoviny vyrobené podle tohoto způsobu se nenacházejí v roztoku a jsou pravděpodobně nerozpustné nebo snadno rozpustné, takže pro uvedené obory použití nepřicházejí v úvahu. Kromě toho lze očekávat, pokud se dají roztoky připravit, že se roztoky ve svých reologických vlastnostech silně liší.

Účel vynálezu spočívá v podstatě v odstranění shora uvedených nedostatků, jako nedostatečné stálosti výřek, projevující se odchylkami v jakosti polyuretanů/polymočovín a vedoucí při diskontinuálním pracovním postupu k neustálým technologickým korekturám při dalším zpracování roztoků polyuretanů/polymočovín a ve vyrovnání rozdílů v jakosti surovin, takže následné výrobky mohou být přispůsobeny požadovanému účelu použití, jakož i ve zvýšení variability způsobu výroby roztoků polyuretanů/polymočovín.

Úkolem vynálezu je uspořádat syntézu za použití známých výchozích surovin s kolísavou jakostí kombinací pracovních operací takovým způsobem, že se vzdor kolísavé jakosti výchozích surovin a z toho vyplývajících vedlejších reakcí zvýší bezpečnost způsobu a dosáhne se ustálené jakosti výsledného polymeru.

Podle vynálezu se vyrábějí roztoky polyuretanů/polymočovín tím způsobem, že se připraví předadukty s obsahem isokyanátu v rozmezí 0,3 až 18 %, jež se uvedou v reakci s bifunkční sloučeninou aktivní vůči isokyanátu, zejména dioly obecného vzorce $C_nH_{2n}(OH)_2$, přičemž n se rovná 2 až 6, v množství B_1 vypočítaném podle vzorce 1,

$$B_1 = \frac{V \cdot N_1 \cdot M_{B_1} \cdot F_1}{84 \cdot 100} \quad (1)$$

kde znamená B_1 bifunkční sloučeninu v g, V isokyanátový předadukt v g, N_1 obsah isokyanátových skupin v předaduktu v %, M_{B_1} molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny a F_1 je větší než 2 a menší než 8, zejména mezi 2,2 až 5, při teplotách mezi 50 a 120 °C, a získané meziprodukty, které již nevykazují koncové isokyanátové skupiny, se rozpustí v rozpouštědle inertním vůči isokyanátu na 20 až 80%, zejména 30 až 50% roztok při 30 až 120 °C, zejména při 50 až 80 °C, popřípadě u některých kombinací surovin, popřípadě recepturních variant se provede příprava předaduktů bez rozpouštědla a reakce s bifunkční sloučeninou ve vhodných rozpouštědlech nebo se provede příprava a reakce isokyanátových předaduktů ve vhodných rozpouštědlech a po vypočítání přebytečného podílu bifunkční sloučeniny B_1 podle vzorce 2,

$$\Delta B_1 = B_1 \frac{B_1}{F_1} \quad (2)$$

kde značí ΔB_1 přebytek bifunkční sloučeniny v g, B_1 bifunkční sloučeninu v g podle vzorce 1 a F_1 je větší než 2 a menší než 8, zejména 2,2 až 5, se přidá k roztoku diisokyanát nebo sloučenina obsahující isokyanátové skupiny v tuhé nebo v rozpuštěné formě, když bylo množství diisokyanátu M předem vypočítáno podle vzorce 3,

$$M = \frac{B_1 \cdot M_{G_2} \cdot F_2}{M_{G_1}} \quad (3)$$

kde značí M diisokyanát v g, B_1 přebytek bifunkční sloučeniny v g podle vzorce 2, M_{G_2} molekulovou hmotnost diisokyanátu a F_2 je větší než 5, zejména mezi 1 a 2, M_{G_1} molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny jako ve vzorci 1, a zreaguje se při 20 až 120 °C, a po analytickém stanovení obsahu isokyanátových skupin N_3 v roztoku se vypočte N_2 podle vzorce 4,

$$N_2 = \frac{P \cdot N_3}{100} \quad (4)$$

kde značí N_2 obsah isokyanátu v roztoku v g, P roztok isokyanátového meziproduktu v g, N_3 obsah isokyanátových skupin v %, a z toho se vypočítá množství bifunkční sloučeniny B_2 podle vzorce 5,

$$B_2 = N_2 \cdot \frac{M_{G_3}}{84} \quad (5)$$

kde znamená B_2 bifunkční sloučeninu v g, N_2 obsah isokyanátu v g podle vzorce 4, M_{G_3} molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny, přičemž se 70 až 90 %, zejména 80 až 85 % množství odpovídajícího obsahu isokyanátu, buď předloží v roztoku a isokyanátový roztok se za stálého měření viskozity přidává, nebo se do roztoku isokyanátového meziproduktu přidává prodlužovač řetězců rozpuštěný ve vhodném rozpouštědle, až roztok polyuretanu/polomečoviny dosáhne požadované viskozity.

Obsah vody použitých sloučenin s aktivním vodíkem a malé výkyvy efektivního obsahu použitého diisokyanátu se mohou vyrovnat poddávkováním sloučeniny s aktivním vodíkem, popřípadě předávkováním diisokyanátu, takže jsou vždy vyrobitelné předadukty, mající téměř shodné obsahy isokyanátu. Pro reprodukovatelné provádění syntézy způsobem podle vynálezu však není bezpodmínečně nutné používat pouze předadukty se stejnými obsahy isokyanátů, neboť odchylky lze vyrovnat v jistých mezích při prodlužování řetězců.

Pro výrobu předaduktů diisokyanátovým polyadičním pochodem se uvádějí v reakci polyisokyanáty se sloučeninami s aktivními atomy vodíku o molekulové hmotnosti až 10 000, a výhodou 100 až 3000. Tyto sloučeniny spadají obecně do následujících tříd sloučenin:

Polyestery z polykarboxylových kyselin a diolů, polyestery z laktonů (kaprolaktonu, poly-N-alkylmetany, polyeseramidy, polyacetalu, polyétery, směsné polymery s esterovými, éterovými, acetatovými, uretanovými nebo N-alkylmetanovými skupinami, vysokomolekulární sloučeniny s koncovými karboxylovými, aminovými nebo merkaptanovými skupinami. Rovněž lze použít nízkomolekulárních sloučenin uvedených tříd sloučenin nebo jiných v literatuře uvedených sloučenin, popřípadě jen částečně. Dále se mohou použít též směsi uvedených bifunkčních sloučenin s aktivním vodíkem.

Jako diisokyanátové složky pro výrobu polyuretanů/polymočovin způsobem podle vynálezu se mohou použít všechny z literatury známé organické diisokyanáty. Jako příklady použitelných diisokyanátů jsou alifatické, jako 1,4-tetrametylendiisokyanát, 1,6-hexametylendiisokyanát, 1,10-dekametylendiisokyanát, aromatické, jako toluylen-2,4-diisokyanát, toluylen-2,6-diisokyanát, technické směsi toluylendiisokyanátů, 4,4'-difenylmetan-diisokyanát, 3-metyldifenylmetan-4,4'-diisokyanát, m- a p-fenylendiisokyanát, p-xylylendiisokyanát, naftylen-1,5-diisokyanát, tetrahydro-naftylen-1,5-diisokyanát, difenyl-4,4'-diisokyanát, 3,3'-dimetyldifenyl-4,4'-diisokyanát, jakož i jiné alkyl, alkoxyl nebo halogensubstituované deriváty, cykloalifatické, jako dicyklohexylmetandiisokyanát, metylocyklohexyldiisokyanát, 2,2,4-trimethylhexyldiisokyanát, jakož i směsi těchto diisokyanátů.

Předadukty obsahující isokyanátové skupiny se v druhém stupni reakce způsobu podle vynálezu uvedou v reakci s nízkomolekulární bifunkční sloučeninou s vodíkovými atomy aktivními vůči isokyanátu v tavenině, přičemž myšlenka podle vynálezu zahrnuje samozřejmě i použití směsí nízkomolekulárních sloučenin. Použitá teplota reakce je závislá na reaktivitě bifunkční sloučeniny vůči isokyanátu. Obvykle se používá reakčních teplot mezi 50 až 120 °C. Mělo by se však používat pouze takových bifunkčních sloučenin, jejichž reaktivita odpovídá reaktivitě použitých diisokyanátů, popřípadě jež mají vůči diisokyanátům menší reaktivitu.

Pomocí množství bifunkční sloučeniny existuje možnost přímého ovlivnění vlastností syntetizovaných polyuretanů/polymočovin. Číselná hodnota součinitele F_1 (1) může být obvykle mezi větší než 2 a menší než 8 a musí se teprve zjistit orientačními předběžnými pokusy, aby se dosáhlo požadovaných vlastností roztoků polymerů, popřípadě polymerů. Obvykle k tomu postačují tři zkoušky (F_1 (1) větší než cca 2, cca. 4, cca. 8). Výzkumem bylo zjištěno, že polymery s dobrými vlastnostmi pružnosti lze syntetizovat, je-li se F_1 mezi větší než 2 a menší než 8, s výhodou mezi 2,2 až 5.

Předadukty vyrobené z předaduktu obsahujícího isokyanátové skupiny v druhém reakčním stupni jsou nízkomolekulární vzhledem k požadovanému polyuretanu/polymočovině a jako koncové skupiny mají bifunkční sloučeninu a podle velikosti F_1 (1) nezreagované bifunkční sloučeniny. Molekulová hmotnost je závislá na molekulové hmotnosti sloučenin s aktivním vodíkem použitých při výrobě předaduktů, na poměru NCO/H při vytváření předaduktů na F_1 (1). Pro další zpracování těchto skladovatelských, nejsou-li po tomto reakčním stupni ještě přítomny vysokomolekulární sloučeniny.

Kromě toho existuje možnost, zejména při menších hodnotách F_1 (1), uvádět v reakci diisokyanát společně s bifunkční vysokomolekulární a nízkomolekulární sloučeninou. Dále se může též přidat příslušné množství bifunkční sloučeniny, zejména množství, které vychází, je-li F_1 (1) větší než 2,2, po první reakci v množství B_1 (1), je-li F_1 (1) rovno 2,2, popřípadě se může přidavek provádět postupně.

V dalším stupni se tyto meziprodukty rozpustí v rozpouštědle na uvedený 20 až 80%ní roztok. U některých kombinací surovin a variant receptur existuje kromě toho možnost, zejména je-li F_1 (1) větší než 2, provést syntézu předaduktu bez rozpouštědla a reakci s bifunkční sloučeninou ve vhodných rozpouštědlech. Kromě toho se mohou oba reakční stupně provést v rozpouštědle. Pro výpočet B_1 je pak třeba přepočítat V a N_1 ve vztahu (1) tak, že se rozpouštědlo eliminuje. Jako zvláštní výhodu lze uvést, že tyto roztoky jsou stabilní a skladovatelné.

Jako rozpouštědel se používá organických, polárních rozpouštědel se schopností vytvářet vazby vodíkovým můstkem. Vhodné jsou zejména sloučeniny s amidovými, popřípadě sulfoxidovými skupinami, jako například dimetylformamid, dimetylsulfoxid, dimetylacetamid, N-methylpyrrolidon, amidy kyseliny fosforečné (například hexametylfosforamid). Kromě toho jsou použitelné: metyletylketon, tetrahydrofuran, dioxan, chlorbenzen, etylacetát, cyklohexanon, metylisopropylketon, tetrametylsulfon, metylenchlorid, glykoltetrametylacetát, popřípadě směsi uvedených rozpouštědel a jiné.

Po výpočtu přebytečného podílu bifunkční sloučeniny $4B_1$ ze vztahu (2) se k roztoku přidají, popřípadě předloží v třetím reakčním stupni diisokyanáty nebo předadukty s isokyanátovými skupinami, tuhé nebo rozpuštěné, a přidá se roztok meziprodktu. Přidané množství může kolísat v poměrně širokém rozmezí; je ostatně závislé od velikosti F_1 (1), (2).

F_2 (3) je podobně jako F_1 (1) v uvedených mezích volně volitelné a musí se zjistit orientačními předběžnými pokusy, protože množství diisokyanátu, popřípadě bifunkční sloučeniny, obsahující isokyanátové skupiny, ovlivňuje u určitých kombinací surovin ovládání pochozu v dalším reakčním stupni, jakož i charakteristiku roztoku polymeru. V tomto reakčním stupni se mohou použít stejné diisokyanáty jako pro syntézu předaduktu a též jiné, popřípadě směsi diisokyanátů.

Reakční podmínky pro tuto reakci se volí v závislosti na reaktivitě použitých diisokyanátů. Reakční doba se stanoví kontrolou obsahu NCO v roztoku.

V roztoku jsou v závislosti na přidaném množství diisokyanátu, popřípadě bifunkčních sloučenin s isokyanátovými skupinami (3) a od průběhu reakce polyuretanů/polymocovin o rozličné velikosti molekul, jež však dosud nejsou vysokomolekulární, s isokyanátovými skupinami a popřípadě volný diisokyanát.

Syntézy vysokomolekulárních segmentovaných polyuretanů/polymocovin se dosahuje v dalším reakčním stupni přidávkou nízkomolekulárních bifunkčních sloučenin B_2 reaktivních vůči isokyanátu. Množství bifunkční sloučeniny B_2 se vypočte ve vztahu (5) po analytickém stanovení obsahu NCO N_3 a výpočtu N_2 ze vztahu (4). Reakční podmínky pro tuto reakci je třeba volit v závislosti na reaktivitě bifunkční sloučeniny vůči isokyanátu.

Jako bifunkčních sloučenin vhodných pro reakci meziprojektu obsahujícího isokyanát k výrobě vysokomolekulárních polyuretanů/polymocovin lze použít stejných, popřípadě jiných bifunkčních sloučenin než byly použity pro reakci předaduktu. Některé třídy dále uvedených sloučenin však nejsou na základě své velké reaktivity vhodné pro reakci s předaduktem v tavenině a mohou se použít pouze tehdy, provádí-li se reakce s předaduktem obsahujícím isokyanát ve vhodném rozpouštědle, popřípadě se hodí pouze pro syntézu vysokomolekulárního polyuretanu/polymocoviny.

Dále jsou uvedeny příklady sloučenin, popřípadě tříd sloučenin, z nichž lze volit sloučeniny pro reakce podle vynálezu (výrobu bifunkčního meziprojektu s aktivním vodíkem, syntézu vysokomolekulárního polyuretanu/polymocoviny): glykoly, aromatické, alifatické a cykloalifatické diaminy, hydrazin a jeho deriváty, glykolétery (nízkomolekulární polyetylglykolétery), thioglykoly, etanoldiaminy, hydroxyalkylétery hydrochinonu, aromaty a cykloalifáty obsahující hydroxylové skupiny, alkylenglykolestery polykarobxylových kyselin, hydrazidy dikarboxylových kyselin, hydrazidy aminekareboxylových kyselin, amino-sulfhydrazidy, bisamkarbasidy dikarboxylových kyselin, karbodihydrazid, hydrazidy sulfonových kyselin nebo kyseliny uhličitě, N-hydroxy-N-alkylmodifikované polyétery, voda a jiné sloučeniny, popřípadě třídy sloučenin uvedené v literatuře, používané pro prodlužování řetězců.

Pro poslední stupeň prodlužování řetězců pro syntézu vysokomolekulárních polyuretanů/polymocovin se osvědčily následující postupy:

Bifunkční sloučeniny mající vysokou reaktivitu vůči isokyanátu se předloží rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle, přičemž se předkládá podle vynálezu pouze 70 až 99 %, s výhledem 80 až 90 % množství odpovídajícího obsahu isokyanátu v daném roztoku. Poté se roztoky obsahující isokyanát přidávají pozvolna za stálého míchání, až roztoky polyuretanu/polymocoviny dosáhnou požadované viskozity.

Zbytek roztoku se může použít při další násadě. Skladovací doba by však neměla být příliš dlouhá, neboť při skladování dochází obvykle ke ztrátám NCO.

Kromě toho existuje možnost přidávat k roztokům meziprojektů obsahujících isokyanát prodlužovače, rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle. Obvykle se popřípadě ještě zbylé isokyanátové skupiny zreagují přidávkou monofunkčního alkoholu k zabránění dalšímu stoupaní viskozity.

Prodlužování řetězců se může též provádět tím způsobem, že se nejdříve přidá prodlužovač řetězce v nedostatku, zejména použijí-li se velmi reaktivní prodlužovače řetězců aby se pak dosáhlo méně reaktivním prodlužovačem řetězců v konečné fázi nastavení viskozity lepší možnosti regulace. V případě použití nedostatku prodlužovače řetězců je však třeba, aby se pak ještě přítomné zbytkové skupiny NCO odstranily reakcí s monofunkčním alkoholem, aby se přerušil další růst řetězců.

189 343

Množství rozpouštědla pro rozpouštění předaduktů obsahujících hydroxyl, diisokyanátů a bifunkčních sloučenin je třeba volit tak, že vznikne požadovaná koncentrace roztoku polymeru.

K roztokům polyuretanů/polymocovin lze před použitím přidat organické nebo anorganické pigmenty, barviva, plnidla, nastavovačla, stabilizátory a podobně.

Použitím způsobu podle vynálezu je možné snadno vyrábět roztoky polyuretanů/polymocovin každé požadované viskozity a tím v důsledku regulovatelnosti způsobu polyuretanů/polymocoviny s definovanými vlastnostmi. Tímto způsobem je dále možné vyrábět v důsledku možných obměn surovin a receptur širokou paletu polyuretanů/polymocovin pro nejrozličnější účely použití. Použití vícestupňového prodlužování řetězců kromě toho umožňuje ovlivnit charakteristiku polyuretanů/polymocovin v důsledku možných přebytků bifunkčních sloučenin a diisokyanátů, popřípadě předaduktů obsahujících isokyanát. Dále je použitím způsobu podle vynálezu možné vyrábět roztoky polymerů bez gelů a kalových podílů. Jako zvláštní význak těchto roztoků je možno uvést dobrou skladovací stabilitu.

Protože lze u způsobu podle vynálezu kombinovat všechny lineární vysokomolekulární sloučeniny s aktivními vůči isokyanátu atomy vodíku z uvedených tříd sloučenin, diisokyanáty a nízkomolekulární bifunkční sloučeniny k výrobě polyuretanů/polymocovin, je nutné zjistit nejvhodnější kombinace a varianty receptur pro příslušné účely použití roztoků polymerů, za účelem přizpůsobení polymeru účelu použití.

Dále uvedené příklady slouží pouze k objasnění a nejsou myšleny jako omezení vynálezu.

Příklad 1

2000 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové a etylenglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí s 500 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu. Směs se poté míchá 60 minut při teplotě 80 °C k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO).

2500 g tohoto předaduktu se pak uvede v reakci s 214 g 1,4-butandiolu při reakční teplotě 80 °C během 60 minut za míchání. Po rozpouštění v 2870 ml dimethylformamidu se přidá 620 g 4,4'-dimethylmetandiisokyanátu ve 1970 ml dimethylformamidu a míchá 60 minut při teplotě místnosti. Rostok se poté zředí 3680 ml dimethylformamidu a za míchání a kontinuálního měření viskozity roztoku se přidá k roztoku 53,5 ml hydrazinhydrátu / 1 ml hydrazinhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu / ve 2120 ml dimethylformamidu. Jakmile roztok dosáhne viskozity 20 Pa.s., přidávání se zastaví. Zbytek roztoku, obsahující diisokyanátové skupiny, se může opět použít při další násadě.

Příklad 2

200 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí s 50 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu. Směs se pak míchá 60 minut při teplotě 80 °C k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO). 250 g tohoto předaduktu se poté uvede v reakci s 21,4 g 1,4'-butandiolu při teplotě 80 °C po dobu 60 minut za míchání. Po rozpuštění ve 287 ml dimethylformamidu se přidá 53 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 160 ml dimethylformamidu a míchá se 60 minut při teplotě místnosti. Restok se poté zředí 346 ml dimethylformamidu a za dobrého promíchávání při kontinuálním měření viskozity se přidá roztok 2,96 ml hydrazinhydrátu (1 ml hydrazinhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu) ve 229 ml dimethylformamidu. Jakmile roztok dosáhne viskozity 18 Pa.s, přidá se 10 ml metanolu ve 20 ml dimethylformamidu ke zreagování ještě přítomných isokyanátových skupin.

Příklad 3

A. 1000 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí s 250 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu a poté se uvede 60 minut za míchání při 80 °C v reakci k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO). 1250 g tohoto předaduktu se pak uvede v reakci se 140,5 g 1,6-hexandiolu 100 minut při 80 °C za míchání. Po rozpuštění ve 1470 ml dimethylformamidu se přidá 322,5 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 1025 ml dimethylformamidu a míchá 180 minut při teplotě místnosti.

B. Souběžně s uvedeným se uvede v reakci 1400 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové a diethylénglykolu s hydroxylovým číslem 40 s 250 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání k vytvoření předaduktu s isokyanátovými skupinami (2,45 % NCO). 1650 g tohoto předaduktu se pak zreaguje s 216,5 g 1,4-butandiolu 80 minut při teplotě 60 °C za míchání. Po rozpuštění v 1980 ml dimethylformamidu se přidá 672,5 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 2135 ml dimethylformamidu a míchá se při teplotě místnosti.

Roztoky meziproductů s isokyanátovými skupinami, vyrobené pod A a B, se smísí a zředí 3875 ml dimethylformamidu a přidá pozvolna k roztoku 88,5 g etyléndiaminhydrátu ve 2700 ml dimethylformamidu při teplotě místnosti za kontinuálního měření viskozity a dobrého promíchávání. Jakmile dosáhne roztok viskozity 25 Pa.s, ukončí se přidávání roztoku meziproductu obsahujícího isokyanátové skupiny. Zbytek se může opět použít pro další násadu.

Příklad 4

A. 100 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí s 25 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu. Směs se pak míchá 60 minut při teplotě 80 °C k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO). Po rozpuštění v 308,5 ml dimethylformamidu se přidá 13,2 g 4,4'-difenylmetandiaminu ve 32,5 ml

199 343

dimetylformamidu a míchá 30 minut při teplotě místnosti.

B. Souběžně s uvedeným se uvede v reakci 100 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4-butandiolu a etylénglykolu s 25 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO).

125 g tohoto předaduktu se zreaguje s 13 g 1,6-hecandiolu 100 minut při 80 °C za míchání. Po rozpuštění ve 146 ml dimetylformamidu se přidá 22,9 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 72,5 dimetylformamidu a míchá 90 minut při teplotě místnosti.

Roztoky připravené pod A a B se smísí a zředí 178 ml dimetyl formamidu. Spojené roztoky se poté pozvolna přidávají do roztoku 1,4 g etyléndiaminhydrátu ve 142,5 ml dimetylformamidu za intenzivního míchání, až roztok dosáhne viskozity 30 Pa.s. Zbytek se může použít při příští násadě.

Příklad 5

2000 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4-butandiolu a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí s 500 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu. Směs se pak míchá 60 minut při teplotě 80 °C k vytvoření předpolymeru s isokyanátovými skupinami (3,30 % NCO). 2500 g předpolymeru, obsahujícího isokyanátové skupiny, se uvede v reakci s 224 g 1,5-pentandiolu 90 minut při 80 °C za míchání. Po rozpuštění uvedeného meziproductu s koncovými hydroxylovými skupinami ve 2880 ml dimetylformamidu se přidá 468 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu rozpuštěného v 1450 ml dimetylformamidu a míchá se 80 minut při teplotě místnosti.

Po zředění 3510 ml dimetylformamidu se přidá při teplotě místnosti 20,4 g etyléndiaminhydrátu v 845 ml dimetylformamidu za míchání. Po 15 minutách se přidá 21,2 ml hydrazinhydrátu (1 ml hydrazinhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu) ve 1180 ml dimetylformamidu. Jakmile dosáhne roztok viskozity 27 Pa.s, zastaví se růst řetězců přidávkou 100 ml metanolu ve 200 ml dimetylformamidu.

Příklad 6

400 g bezvodého polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4 butandiolu a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se smísí se 100 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu. Směs se pak míchá 60 minut při teplotě 80 °C k vytvoření předpolymeru s koncovými isokyanátovými skupinami (3,30 NCO). 500 g tohoto předaduktu se uvede v reakci se 44,8 g 1,3-propanidolu 60 minut při 80 °C za míchání. Po rozpuštění v 576 ml dimetylformamidu se přidá 1500 g stejného předaduktu s koncovými isokyanátovými skupinami, rozpuštěného ve 4700 ml dimetylformamidu, a míchá 120 minut při teplotě místnosti. Poslední stupeň prodlužování řetězců se provede se 186 g hexametylendiaminu v 1154 ml dimetylformamidu. K předložené-
mu silně míchanému roztoku aminu se přidává roztok meziproductu s isokyanátovými skupinami za kontinuálního měření viskozity, až dynamická viskozita dosáhne 35 Pa.s.

Zbytek roztoku se může opět použít pro další násadu.

Příklad 7

200 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4 - butandiolu a etylénglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvede v reakci s 50 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání (3,30 % NCO). Poté se předadukt rozpustí v 396 ml dimetylformamidu a přidá 1,77 ml hydrazinhydrátu rozpuštěného ve 20 ml dimetylformamidu při teplotě místnosti za důkladného promíchání.

Po reakční době 15 minut se přidá 15,5 g butandiolu a míchá 60 minut při 40 °C. Po přidání 36,2 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 115 ml dimetylformamidu se roztok zředí 237 ml dimetylformamidu a provede prodloužení řetězců s 4,85 g 2,2,4-trimethylhexametylendiaminu ve 194 ml dimetylformamidu. Roztok aminu se přitom předloží a roztok mezirproduktu s isokyanátovými skupinami se za silného míchání přidává, až roztok dosáhne viskozity 30 Pa.s. Zbytek uvedeného roztoku se může opět použít pro další násadu.

Příklad 8

20 kg polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,6-hexandiolu a neopentylglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvedou v reakci s 5 kg 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání k získání předaduktu s koncovými isokyanátovými skupinami (3,20 % NCO). K tomuto předaduktu se přidá 2,32 kg 1,6-hexandiolu a míchá se 100 minut při 80 °C. Po rozpuštění v 29,1 l dimetylformamidu se přidá 4,15 kg 1,5-naftylendiisokyanátu ve 13,2 l dimetylformamidu a máchá intenzivně 70 minut při teplotě místnosti. Roztok se poté zřetí 36 l dimetylformamidu a přidává pozvolna k roztoku obsahujícímu 0,8 kg 1,6-hexametylendiaminu v 19,8 l dimetylformamidu za důkladného promíchávání, až viskozita roztoku činí 19 Pa.s. Zbytek roztoku, obsahujícího isokyanátové skupiny, se může opět použít při příští náсадě.

Příklad 9

4000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,6-hexandiolu a neopentylglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvede v reakci s 1000 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání. Předadukt obsahující isokyanát (3,27 % NCO) se pak zreaguje rozpuštěný ve 7920 ml dimetylformamidu a 608 g 1,3-propandiolu při 40 °C během 60 minut za míchání. Po přidání 1910 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 600 ml dimetylformamidu se míchá při teplotě místnosti 18 minut a poté zředí 4600 ml dimetylformamidu. Tento roztok se přidá po dávkách za kontinuálního měření viskozity a intenzivního míchání k roztoku 116 g 1,6-hexandiolu ve 4000 ml dimetylformamidu, až roztok má viskozitu 32 Pa.s. Zbytek roztoku obsahujícího isokyanát se může opět použít při příští náсадě.

Příklad 10

2000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,6-hexandiolu a neopentylglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvede v reakci s 551 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C. Předadukt obsahující isokyanátové skupiny (3,92 % NCO) se poté zreaguje s 284 g 1,5-pentandiolu 90 minut při 80 °C za míchání a po této reakční době se rozpustí v 3000 ml dimethylformamidu. Po přidání 615 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 1950 ml dimethylformamidu se míchá 70 minut při teplotě místnosti. Přídavkem 3570 ml dimethylformamidu se roztok zředí. K tomuto roztoku se poté přidá 71 g 1,4-butandiolu ve 2200 ml dimethylformamidu, přičemž se roztok stále míchá. Jakmile dosáhne roztok viskozity 30 Pa.s., přidá se 100 ml metanolu ve 100 ml dimethylformamidu k zamezení dalšího stoupání viskozity.

Příklad 11

280 g polyesteru na bázi kyseliny adipové a diethylenglykolu s hydroxylovým číslem 40 se uvede v reakci s 62,5 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání. Poté se k předaduktu (3,58 % NCO) přidá 53,1 g 1,5-pentandiolu a zreaguje 90 minut při 80 °C. Meziproduct, obsahující koncové hydroxylové skupiny, se pak rozpustí ve 418 ml dimethylformamidu. K tomuto roztoku se pak přidá 137 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu rozpuštěného ve 435 ml dimethylformamidu a míchá se 60 minut při 70 °C. Po zředění 462 ml dimethylformamidu se roztok pozvolna přidává k 17,6 g 1,6-hexametylendiaminu ve 340 ml dimethylformamidu při teplotě místnosti za kontinuálního měření viskozity a intenzivního promíchávání, až roztok dosáhne viskozity 26 Pa.s. Zbytek roztoku obsahujícího isokyanátové skupiny se může opět použít při další náсадě.

Příklad 11/a

280 g polyesteru na bázi kyseliny adipové a diethylenglykolu s hydroxylovým číslem 40 se uvede v reakci s 62,5 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání. Poté se přidá k předaduktu (3,58 % NCO) 418 ml dimethylformamidu, obsahujícího 53,1 g 1,5-pentandiolu a zreaguje se za míchání 60 minut při teplotě místnosti. K tomuto roztoku se pak přidá 137 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu, rozpuštěného ve 435 ml dimethylformamidu, a míchá 60 minut při 50 °C. Po zředění 462 ml dimethylformamidu se roztok pozvolna přidá za silného míchání a kontinuálního měření viskozity k 17 g 1,6-hexametylendiaminu ve 340 ml dimethylformamidu při teplotě místnosti, až roztok dosáhne viskozity 26 Pa.s. Zbytek roztoku s isokyanátovými skupinami se může opět použít při další náсадě.

Příklad 12

100 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4-butandiolu a ethylenglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvede v reakci se 17,4 g toluylendiisokyanátu (2,4- : 2,6- = 80 : 20) 180 minut při 80 °C za míchání. Předadukt s isokyanátovými skupinami (3,45 % NCO) se poté zreaguje s 13 g 1,4-butandiolu 180 minut při 80 °C rovněž za míchání. Po rozpuštění ve

138 ml dimethylformamidu se přidá 36 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 144 ml dimethylformamidu a míchá se 60 minut při teplotě místnosti. Roztok se pak zředí 158 ml dimethylformamidu a po dávkách přidá za kontinuálního měření viskozity k roztoku prodlužovače řetězců (32,3 g etylendiaminhydrátu, 105 ml dimethylformamidu) při teplotě místnosti a za silného míchání, až roztok dosáhne viskozity 16 Pa.s. Zbytek, roztok s isokyanátovými skupinami, se může opět použít při příští náсадě.

Příklad 13

1000 g polyoxypropylenglykolu s hydroxylovým číslem 112 se zreaguje s 500 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 120 minut při 80 °C za míchání. Poté se přidá 252 g 1,6-hexandiolu k předaduktu (5,45 % NCO) a míchá 120 minut při 80 °C. Po rozpuštění v 1850 ml dimethylformamidu se přidá 347 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 1100 ml dimethylformamidu a míchá při teplotě místnosti 90 minut. Po zředění 2230 ml dimethylformamidu se roztok přidá k roztoku prodlužovače řetězců (12,1 ml hydrazinhydrátu, 1330 ml dimethylformamidu, 1 ml hydrasenhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu) za kontinuálního měření viskozity pozvolna za intenzivního míchání, až roztok dosáhne viskozity 18 Pa.s. Roztok obsahující isokyanátové skupiny nespotřebovaný pro nastavení viskozity se může opět použít při příští náсадě.

Příklad 14

2000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4-butandiolu a etylenglykolu s hydroxylovým číslem 56 se uvede v reakci s 336 g 1,6-hexametylendiisokyanátu 300 minut při 80 °C k vytvoření předaduktu s isokyanátovými skupinami (3,49 % NCO). Poté se přidá 257 g 1,3-propanandiolu a míchá při 80 °C. 300 minut. Po rozpuštění ve 2740 ml dimethylformamidu se přidá roztok 780 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 2480 ml dimethylformamidu a míchá 60 minut při 70 °C. Roztok se pak zředí 3100 ml dimethylformamidu a přidá po dávkách za stálého míchání a kontinuálního měření viskozity k roztoku 35,8 ml hydrazinhydrátu (1 ml obsahuje 531 mg hydrazinu) a 2140 ml dimethylformamidu, až roztok dosáhne viskozity 22 Pa.s. Roztok s isokyanátovými skupinami nespotřebovaný pro úpravu viskozity se může opět použít pro příští násadu.

Příklad 15

1000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové a etylenglykolu a 1000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,4-butandiolu a etylenglykolu (oba polyesteru mají hydroxylové číslo 56) se uvede v reakci s 500 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C za míchání. Předadukt obsahující isokyanátové skupiny (3,20 % NCO) se poté zreaguje s 225 g neopentylglykolu 100 minut při 80 °C a rozpustí ve 2880 ml dimethylformamidu. Přidáním 543 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 1720 ml dimethylformamidu (100 minut při 60 °C za míchání) se vyrobí meziprodukt obsahující isokyanátové skupiny. Po zředění 1460 ml dimethylformamidu se roztok pozvolna přidá za kontinuálního měření viskozity a intenzivního míchání k roztoku prodlužovače řetězců (63,7 g etylénaminhydrátu, 2060 ml

189 343

dimethylformamidu), až roztok dosáhne viskozity 24 Pa.s. Zbytek roztoku s isokyanátovými skupinami se může použít opět při další násadě.

Příklad 16

2000 g polyesteru na bázi kyseliny adipové, 1,6-hexandiolu a neopentylglykolu s hydroxylovým číslem 56 se zreaguje za míchání s 67 g toluylendiiisokyanátu 120 minut při 80 °C a poté s 375 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 80 °C na předadukt obsahující isokyanátové skupiny (3,30 % NCO). Po přidání 218 g 1,4-butanediolu se míchá 80 minut při 80 °C a pak rozpustí 2840 ml dimethylformamidu. Přidáním 580 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu v 1840 ml dimethylformamidu se připraví za míchání meziprodukt, obsahující isokyanátové skupiny (60 minut při teplotě místnosti), jenž se pak zředí 3360 ml dimethylformamidu. Tento roztok se pak přidá po dávkách za kontinuálního měření viskozity a intenzivního míchání k roztoku prodlužovače řetězců (44,5 ml hydrazinhydrátu, 2600 ml dimethylformamidu, 1 ml hydrazinhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu), až roztok dosáhne viskozity 33 Pa.s. Zbytek, roztok obsahující isokyanát, se může opět použít při příští násadě.

Příklad 17

200 g polyesteru na bázi kyseliny adipové s etylenglykolu s hydroxylovým číslem 56 se rozpustí v 375 ml dimethylformamidu a uvede v reakci s 50 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu 60 minut při 40 °C za míchání k vytvoření předaduktu obsahujícího isokyanát (1,25 % NCO). Po přidání 20,2 g 1,2-ethandiolu se míchá 60 minut při 40 °C a poté přidá roztok 75,5 g 4,4'-difenylmetandiisokyanátu ve 240 ml dimethylformamidu a míchá 60 minut při 50 °C. Potom se přidá roztok zředěný 216 ml dimethylformamidu po částech a míchání a kontinuálního měření viskozity k roztoku 3,60 ml hydrazinhydrátu (1 ml hydrazinhydrátu obsahuje 531 mg hydrazinu) ve 220 ml dimethylformamidu, až roztok dosáhne viskozity 28 Pa.s. Zbytek roztoku, obsahující isokyanátové skupiny, se může opět použít při další násadě.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

Způsob výroby segmentovaných polyuretanů/polymocovin v roztoku z předaduktů, jež mají atomy vodíku aktivní vůči isokyanátu, obsahují segmenty polyuretanů a podíly nízkomolekulárních bifunkčních sloučenin, reakcí polyolů, diisokyanátů a bifunkčních prodlužovačů řetězců při teplotách 20 až 60 °C, vyznačený tím, že se připraví předadukty s obsahem isokyanátu v rozmezí 0,3 až 18 %, jež se uvedou v reakci s bifunkční sloučeninou aktivní vůči isokyanátu, zejména dioly obecného vzorce $C_nH_{2n}(OH)_2$, přičemž n se rovná 2 až 6, v množství B_1 vypočítaném podle vzorce 1,

$$B_1 = \frac{V \cdot N_1 \cdot MG_1 \cdot F_1}{84 \cdot 100} \quad (1)$$

kde znamená B_1 bifunkční sloučeninu v g, V isokyanátový předadukt v g, N_1 obsah isokyanátových skupin v předaduktu v %, MG_1 molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny a F_1 je

větší než 2 a menší než 8, zejména mezi 2,2 až 5, při teplotách mezi 50 až 120 °C, a získané meziproducty, které již nevykazují koncevé isokyanátové skupiny, se rozpustí v rozpouštědle inertním vůči isokyanátu na 20 až 80%, zejména 30 až 50%ní roztok při 30 až 120 °C, zejména při 50 až 80 °C, popřípadě u některých kombinací surovin, popřípadě recepturních variant se provede příprava předaduktů bez rozpouštědla a reakce s bifunkční sloučeninou ve vhodných rozpouštědlech nebo se provede příprava a reakce isokyanátových předaduktů ve vhodných rozpouštědlech a po vypočítání přebytečného podílu bifunkční sloučeniny ΔB_1 podle vzorce 2,

$$\Delta B_1 = B_1 \frac{B_1}{F_1} \quad (2),$$

kde značí B_1 přebytek bifunkční sloučeniny v g, B_1 bifunkční sloučeninu v g podle vzorce 1 a F_1 je větší než 2 a menší než 8, zejména 2,2 až 5, se přidá k roztoku diisokyanát nebo sloučenina obsahující isokyanátové skupiny v tuhé nebo rozpustěné formě, když bylo množství diisokyanátu M předem vypočítáno podle vzorce 3,

$$M = \frac{B_1 \cdot MG_2 \cdot F_2}{MG_1} \quad (3)$$

kde značí M diisokyanát v g, B_1 přebytek bifunkční sloučeniny v g podle vzorce 2, MG_2 molekulovou hmotnost diisokyanátu a F_2 je větší než 1 a menší než 5, zejména mezi 1 a 2, MG_1 molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny jako ve vzorci 1, a zreaguje se při 20 až 120 °C, a po analytické stanovení obsahu isokyanátových skupin N_3 v roztoku se vypočte N_2 podle vzorce 4,

$$N_2 = \frac{P \cdot N_3}{100} \quad (4)$$

kde značí N_2 obsah isokyanátu v roztoku v g, P roztok isokyanátového meziproductu v g, N_3 obsah isokyanátových skupin v %, a z toho se vypočítá množství bifunkční sloučeniny B_2 podle vzorce 5,

$$B_2 = N_2 \cdot \frac{MG_3}{84} \quad (5)$$

kde znamená B_2 bifunkční sloučeninu v g, N_2 obsah isokyanátu v g podle vzorce 4, MG_3 molekulovou hmotnost bifunkční sloučeniny, přičemž se 70 až 90 %, zejména 80 až 85 %, množství, odpovídajícího obsahu isokyanátu buď předloží v roztoku a isokyanátový roztok se za stálého měření viskozity přidává, nebo se do roztoku isokyanátového meziproductu přidává prodlužovač řetězců, rozpustěný ve vhodném rozpouštědle, až roztok polyuretanu/polyurethanu dosáhne požadované viskozity.