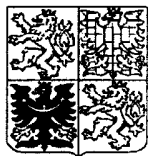


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 575

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1992 - 1777

(22) Přihlášeno: 11.06.1992

(30) Právo přednosti:
13.06.1991 US 1991/714799

(40) Zveřejněno: 16.12.1992
(Věstník č. 12/1992)

(47) Uděleno: 22.05.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.07.2001
(Věstník č. 7/2001)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 18/76

C 08 G 18/12

C 08 G 18/48

C 08 G 18/42

(73) Majitel patentu:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;
DOW ITALIA S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Broos Rene, Bornem, BE;
Paap Frans, Meedhuijzen, NL;
Maccari Bruno, Carpi (Modena), IT;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr. advokát, Žitná 25, Praha 1,
11504;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy polyurethanového polymeru a
dvousložková směs pro přípravu tohoto
polymeru**

(57) Anotace:

Postup přípravy polyurethanového polymeru o hustotě od 100 do 1000 kg/m³ homogenním kontaktováním látky obsahující aktivní vodík s izokyanátovou směsí za reakčních podmínek a v přítomnosti nadouvadla obsahujícího vodu, přičemž uvedený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu obsahujícího nejméně 70 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu, vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje (a) rozvětvený diol nebo triol a (b) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, nadouvadlo obsahuje vodu v množství 0,05 až 2 hmotnostní procenta vztaženo na celkovou hmotnost polyolu a případně činidla pro prodlužování řetězce k získání polymeru o uvedené hustotě a izokyanátová směs je přítomna v takovém množství, aby poskytovala od 0,8 do 1,3 izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem polyetherpolyolu a přítomné vody. Dále se popisuje také dvousložková směs k přípravě tohoto polymeru.

Způsob přípravy polyurethanového polymeru a dvousložková směs pro přípravu tohoto polymeru

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsob přípravy polyurethanového polymeru o hustotě v rozmezí od 100 do 1000 kg/m³ z izokyanátové směsi a dvousložkové směsi pro přípravu tohoto polymeru.

10

Dosavadní stav techniky

U elastomerních polyurethanových polymerů pro takové aplikace, jako je například výroba podrážek bot, se žádají dobré fyzikální vlastnosti, zejména odolnost proti otěru, ohebnost a trvanlivost. Takovýto polymer je možno připravit obvyklým způsobem reakcí polyesterpolyolu s izokyanátem zakončeným předpolymerem na bázi polyesterpolyolu v přítomnosti vody nebo alternativně reakcí polyetherpolyolu s „tvrdým“ izokyanátem zakončeným předpolymerem na bázi polyetherpolyolu v přítomnosti nadouvadla, sestávajícího převážně z fyzikálního nadouvadla, jako je například trichlorfluormethan. Příprava polyurethanového polymeru těmito postupy je popsána například v Evropském patentu EP 235 888; 175 733; v patentu Spojených států amerických US 3 591 532; 3 901 959; 4 647 596 a 4 757 095.

Izokyanátem zakončené předpolymery získané z polyolů nebo diolů o nízké molekulové hmotnosti se často označují jako „tvrdé“ předpolymery na rozdíl od „měkkých“ předpolymerů, které se obecně získávají z polyolů nebo dílů o vysoké molekulové hmotnosti. Výrazy „tvrdý“ a „měkký“ jsou odvozeny od morfologie elastomerních polymerů, které mohou obsahovat separované oblasti s odlišnými fázemi. Tyto oblasti mohou být detekovány termoanalytickými metodami a rozlišeny například na základě teploty skelného přechodu. Za měkké segmenty polymeru se obecně považují ty segmenty, které mají teplotu skelného přechodu (teplota přechodu do skelného stavu) pod pokojovou teplotou, zatímco za tvrdé segmenty se považují ty segmenty, které mají teplotu skelného přechodu nad pokojovou teplotou nebo dokonce teplotou tání krystalitů. V současnosti se předpokládá, a podle toho je tudíž provedeno zařazení, že „měkké“ předpolymery jsou spojeny s vytvářením fáze měkkých segmentů elastomeru a naproti tomu „tvrdé“ předpolymery jsou spojeny s vytvářením fáze tvrdých segmentů elastomeru. Vztahy struktura–vlastnosti fází tvrdých a měkkých segmentů byly například popsány v publikaci: Redman „Developments in Polyurethanes–I“, J. M. Buist Ed, Elsevier, London, publikováno 1978. Rozlišení typu předpolymeru na základě molekulové hmotnosti polyolu použitého pro přípravu předpolymeru je volné, ale obecně se předpolymery, získané z diolů nebo triolů o průměrné molekulové hmotnosti přibližně 150 nebo nižší, považují za „tvrdé“ předpolymery.

40

Použití „tvrdých“ předpolymerů pro přípravu polyurethanového polymeru na bázi polyetherpolyolu omezuje a ztěžuje náhradu veškerého fyzikálního nadouvadla, nebo jeho části, za například vodu. Jestliže se jako hlavní nadouvadlo použije voda, zhoršují se fyzikální vlastnosti výsledného polymeru, zejména ohebnost, odolnost proti otěru a tvrdost. Vedle toho se výrazně zhoršuje zpracovatelnost, například se prodlužuje doba pro vyjímání tvářeného výrobku z formy.

45

Vzhledem k současným trendům v ochraně životního prostředí ve vztahu ke stavu zemské atmosféry a ozónové vrstvě je vysoce žádoucí nahradit určitá fyzikální nadouvadla alternativními nadouvadly. Obzvláště je žádoucí uvažovat o použití vody jako alternativního nadouvadla. Je tudíž žádoucí vyvinout nový způsob přípravy polyurethanových polymerů, obzvláště mikroporézních polyurethanových polymerů, které umožní použití vody jako hlavního nadouvadla. Za tímto účelem bylo zkoumáno použití „měkkých“ předpolymerů pro přípravu polyurethanových polymerů na bázi polyetherpolyolů.

50

Použití „měkkých“ předpolymerů pro přípravu lehčených polyurethanů je známo z patentové literatury, jako jsou například evropský patent EP 22 617 a EP 398 304; zatímco použití „měkkých“ předpolymerů pro přípravu elastomerních polyurethanových polymerů je uvedeno například v patentech Spojených států amerických US 4 190 711, US 4 532 316, US 4 559 366 a US 4 374 210. V patentu Spojených států amerických US 4 321 333 je popsán izokyanátem zakončený předpolymer získaný reakcí polyizokyanátu se směsí polyolů obsahující od 15 do 70 hmotnostních procent polyolu o molekulové hmotnosti přinejmenším 1000 a obsahující od 85 do 30 hmotnostních procent polyolu o molekulové hmotnosti od 115 do 300. Toto množství polyolu o nízké molekulové hmotnosti poskytuje předpolymeru charakteristiku „tvrdého segmentu“. I když tento předpolymer může být použit pro přípravu elastomerního polyurethanového polymeru v přítomnosti vody, nevykazuje výsledný polymer dostatečně dobré fyzikální vlastnosti, aby splňoval současné komerční požadavky.

Je tudíž žádoucí vyvinout alternativní, nebo modifikované, typy „měkkých“ izokyanátem zakončených předpolymerů. Dále je žádoucí, aby takové „měkké“ předpolymery umožňovaly použití vody jako hlavního nadouvadla a aby poskytovaly výsledným polymerům výhodné zpracovatelské a fyzikální vlastnosti.

20 Podstata vynálezu

Vynález se týká postupu přípravy polyurethanového polymeru o hustotě od 100 do 1000 kg/m³ homogenním kontaktováním látky obsahující aktivní vodík s izokyanátovou směsí za reakčních podmínek a v přítomnosti nadouvadla obsahujícího vodu, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, že izokyanátová směs má izokyanátovou ekvivalentovou hmotnost od 180 do 300 a obsahuje nejméně 50 hmotnostních procent izokyanátem zakončeného předpolymeru, přičemž uvedený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu, obsahujícího nejméně 70 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu, vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje

30 (a) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 60 do 300, a

(b) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou funkčnost, vztaženo na iniciátor, od 2 do 4 atomů vodíku reagujících s izokyanátem na molekulu a molekulovou hmotnost od 3000 do 12 000,

přičemž (a) a (b) jsou přítomny v hmotnostním poměru od 0,01 : 1 do 0,25 : 1, přičemž nadouvadlo obsahuje vodu v množství 0,05 až 2 hmotnostní procenta vztaženo na celkovou hmotnost polyolu a případně činidla pro prodlužování řetězce k získání polymeru o uvedené hustotě a izokyanátová směs je přítomna v takovém množství, aby poskytovala od 0,8 do 1,3 izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem polyetherpolyolu a přítomné vody.

Ve výhodném provedení tohoto postupu se uvedený izokyanátový předpolymer získá reakcí organického polyizokyanátu se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje

45 (a) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 100 do 200, a

(b) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou molekulovou hmotnost od 3000 do 9000.

50 Rovněž je podle vynálezu výhodné, jestliže hmotnostní poměr (a) : (b) je od 0,05 : 1 do 0,15 : 1.

Podle dalšího výhodného provedení je látkou obsahující aktivní vodík polyetherpolyol, který má průměrnou funkčnost od 1,7 do 3,0 a průměrnou hydroxylovou ekvivalentovou hmotnost od 1000 do 3000. Podle dalšího výhodného provedení je látkou obsahující aktivní vodík polyesterpolyol,

který má průměrnou funkčnost od 2 do 3 a průměrnou hydroxylovou ekvivalentovou hmotnost od 500 do 2000.

5 Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je polyol ve směsi s prodlužovačem řetězce, který je přítomen v množství od 2 do 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost polyolu včetně prodlužovače řetězce.

10 Výše uvedený izokyanátem zakončený předpolymer se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu získá reakcí organického polyizokyanátu obsahujícího minimálně 90 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu, vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu.

15 Podle dalšího výhodného provedení izokyanátová směs obsahuje uvedený předpolymer v množství nejméně 80 hmotnostních procent a izokyanátová směs je přítomna v takovém množství, aby poskytovala od 0,9 do 1,1 izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem polyolu a přítomné vody.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží dvousložková směs pro přípravu polyurethanového polymeru jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje

20 (a) od 40 do 60 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, izokyanátové směsi o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti od 180 do 300, přičemž izokyanátová směs obsahuje izokyanátem zakončený předpolymer v množství minimálně 50 procent hmotnostních a uvedený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu, obsahujícího nejméně 70 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje

25 (i) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 60 do 300, a
(ii) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou funkčnost, vztaženo na iniciátor, od 2 do 4 atomů vodíku reagujících s izokyanátem na molekulu a molekulovou hmotnost od 3000 do 12 000, přičemž (i) a (ii) jsou přítomny
30 v hmotnostním poměru od 0,01 : 1 do 0,25 : 1, a

(b) od 60 do 40 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, polyolové směsi obsahující polyetherpolyol nebo polyesterpolyol a od 0,04 do 2 dílů vody na 100 dílů polyolu.

35 Podle vynálezu bylo neočekávatelně zjištěno, že při použití této izokyanátové směsi obsahující izokyanátem zakončený předpolymer pro přípravu mikroporézních polyurethanových polymerů je možno použít vodu jako nadouvadlo, přičemž si polymery stále zachovávají žádané zpracovatelské a fyzikální vlastnosti.

40 Za účelem jednoznačnosti následujícího popisu vynálezu se výraz „polyoxyalkylenpolyol“ používá ve vztahu k izokyanátem zakončenému předpolymeru a jeho přípravě, zatímco výraz „polyetherpolyol“ nebo „polyesterpolyol“ se používá ve vztahu k přípravě polyurethanového polymeru. Výrazy „polyoxyalkylenpolyol“ a „polyetherpolyol“ se navzájem nevylučují.

45 Jak již bylo poznamenáno, týká se vynález způsobu přípravy polyurethanového polymeru a obzvláště mikroporézního polyurethanového polymeru, který se provádí tak, že se za reakčních podmínek homogenně kontaktuje izokyanátová směs s látkou obsahující aktivní vodík vybranou ze skupiny zahrnující polyetherpolyol nebo polyesterpolyol v přítomnosti vody. Izokyanátová směs je přítomna v množství, které poskytuje od 0,8 do 1,3 izokyanátových skupin na atom
50 vodíku reagující s izokyanátem z přítomného polyolu a přítomné vody, ve výhodném provedení od 0,9 a ve výhodnějším provedení od 0,95 až do výhodně 1,1, výhodněji až do 1,05, izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem z přítomného polyolu a přítomné vody.

Izokyanátová směs použitá při provádění postupu přípravy polyurethanového polymeru je charakteristická tím, že má izokyanátovou ekvivalentovou hmotnost od 180 do 300, ve výhodném provedení od 200 a výhodně až do 280. Izokyanátová směs obsahuje od nejméně 50 hmotnostních procent, ve výhodném provedení od nejméně 75 a ve výhodnějším provedení od nejméně 80 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost izokyanátové směsi, předpolymeru zakončeného izokyanátem. Jestliže není izokyanátová směs tvořena zcela předpolymerem, může být zbylá část izokyanátové směsi tvořena jedním nebo více běžnými polyizokyanáty, nebo v méně výhodném provedení izokyanátem zakončenými předpolymery o průměrné izokyanátové ekvivalentové hmotnosti od 80 do 150. Mezi další běžné izokyanáty patří alifatické nebo ve výhodném provedení aromatické polyizokyanáty, jak je například popsáno v patentech Spojených států amerických US 4 065 410; US 3 401 180; US 3 454 606; US 3 152 162; US 3 492 330; US 3 001 973; US 3 394 164 a US 3 124 605. Mezi příklady vhodných obvyklých aromatických polyizokyanátů patří 2,4- a/nebo 2,6-toluendiizokyanát (TDI) a obzvláště 2,4'-nebo 4,4'-methyldifenylizokyanát (MDI), p-fenyldiizokyanát a poly-methylenpolyfenylpolyizokyanáty a jejich směsi.

Složka předpolymeru zakončeného izokyanátem izokyanátové směsi je charakteristická v tom, že má izokyanátovou ekvivalentovou hmotnost od 180 do 300, ve výhodném provedení od 200, výhodněji od 210 a nejvýhodněji od 215 a ve výhodném provedení až do 280 a ve výhodnějším provedení až do 255. Předpolymery o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti mimo toto rozmezí nemusí mít žádanou zpracovatelnost a výsledné polymery nemusí mít žádané fyzikální vlastnosti, jestliže se připravují v přítomnosti vody.

Shora popsaný izokyanátem zakončený předpolymer se připraví tak, že se za reakčních podmínek homogenně promísí molární přebytek organického polyizokyanátu, který obsahuje minimálně 70 hmotnostních procent 4,4'-methyldifenylizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje

(a) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 60 do 300; a

(b) polyoxyalkylenpolyol, nebo jeho směsi, který má průměrnou funkčnost, vztaženo na iniciátor, od 2 do 4 atomů vodíku reagujících s izokyanátem a molekulovou hmotnost od 3000 do 12 000.

Za účelem získání předpolymeru stálého při skladování je výhodné použít složky (a) a (b) v hmotnostních poměrech od 0,01:1 do 0,25:1, ve výhodném provedení od 0,05:1 a ve výhodnějším provedení od 0,07:1, výhodně až do 0,20:1 a výhodněji až do 0,15:1. Množství organického polyizokyanátu přítomného pro zreagování se směsí reagující s izokyanátem je takové, aby vznikl výsledný předpolymer se shora uvedenou izokyanátovou ekvivalentovou hmotností.

Množství 4,4'-methyldifenylizokyanátu přítomného při přípravě předpolymeru je ve výhodném provedení nejméně 90, ve výhodnějším provedení od nejméně 92 a v nejvýhodnějším provedení od nejméně 94 hmotnostních procent z celkové hmotnosti přítomného polyizokyanátu. Jestliže se při přípravě předpolymeru použije menší množství 4,4'-methyldifenylizokyanátu, potom výsledný polyurethanový polymer připravený z tohoto předpolymeru nemusí vykazovat žádané fyzikální vlastnosti. Zbylá část polyizokyanátu použitého pro přípravu předpolymeru, pokud není celé množství tvořeno 4,4'-methyldifenylizokyanátem, výhodně zahrnuje modifikované methyldifenylizokyanáty, včetně těch, které obsahují karbodiimidové skupiny a surové polymerní polyizokyanáty, které se například získají fosgenační reakcí surových směsí methyldifenylaminu nebo jeho směsí, 2,2'-methyldifenylizokyanát a obzvláště 2,4'-methyldifenylizokyanát.

Složka (a), rozvětvený diol nebo triol směsi reagující s izokyanátem, použitá pro přípravu předpolymeru, má molekulovou hmotnost ve výhodném provedení od 100 do 200. Výrazem

„rozvětvený“ se rozumí to, že hlavní řetězec molekuly diolu nebo triolu obsahuje nejméně jedno terciární nebo kvartérní centrum, kterým je obecně atom uhlíku. Terciární atom uhlíku váže maximálně jeden atom vodíku a kvartérní atom uhlíku neváže žádný atom vodíku. Příkladem vhodných a výhodných rozvětvených diolů a triolů pro použití při přípravě předpolymeru jsou 1,2-dipropylenglykol, tripropylenglykol, trimetylolpropan, glycerin, jejich směsi a jejich adukty o nízké molekulové hmotnosti získané reakcí s alkylenoxidem, obzvláště propylenoxidem. Použití lineárních diolů nebo triolů o podobné molekulové hmotnosti nemusí vést k přijatelné stálosti předpolymeru při skladování.

Složka (b) směsi reagující s izokyanátem při přípravě předpolymeru, polyoxyalkylenpolyol, má ve výhodném provedení průměrnou molekulovou hmotnost od 4000 až do 9000, ve výhodnějším provedení až do 7000. Polyoxyalkylenpolyol má dále ve výhodném provedení průměrnou funkčnost od 2 do 3, ve výhodnějším provedení od 2,25 do 3. Mezi vhodné polyoxyalkylenpolyoly pro použití při přípravě předpolymeru patří polyoxyalkylenpolyoly odvozené od alkylenoxidů o 2 až 4 atomech uhlíku a zahrnující poly(oxytetramethylen)polyoly a obzvláště poly(oxypropylen)- a poly(oxypropylenoxyethylen)polyoly. Jestliže obsahuje polyoxyalkylenpolyol oxyethylenové jednotky, potom takový polyol výhodně obsahuje maximálně 50 a ve výhodném provedení maximálně 35 hmotnostních procent oxyethylenových jednotek, které mohou být zabudovány v polyoxyalkylenpolyolu vnitřně a/nebo jako koncové bloky a/nebo statisticky. Použití polyolu o vyšším obsahu oxyethylenu pro přípravu předpolymeru není žádoucí. Pokud se totiž takový předpolymer následně použije pro přípravu polyurethanového polymeru, může mít výsledný polymer nežádoucí tvrdost. Příkladem vhodných a výhodných polyoxyalkylenpolyolů jsou polyoly prodávané pod obchodním označením „Voranol“, výrobce Dow Chemical Company a zahrnující například produkty označené jako „Voranol CP 4711“, „Voranol CP 4702“ a „Voranol CP 6001“.

Ve způsobu podle vynálezu reaguje shora popsaná izokyanátová směs obsahující předpolymer s polyolem zahrnujícím polyetherpolyol a/nebo polyesterpolyol za vzniku polyurethanového polymeru.

Vhodné polyesterpolyoly mohou být například připraveny z dikarboxylových kyselin, ve výhodném provedení z alifatických dikarboxylových kyselin, ve výhodném provedení z alifatických dikarboxylových kyselin, obsahujících od 2 do 12 atomů uhlíku v alkylenové skupině, a vícemocných alkoholů, ve výhodném provedení diolů. Mezi uvedené kyseliny patří například alifatické dikarboxylové kyseliny, jako jsou kyselina glutarová, kyselina pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina undekandikarboxylová, kyselina dodekandikarboxylová a ve výhodném provedení kyselina jantarová a kyselina adipová; cykloalifatické dikarboxylové kyseliny, jako je kyselina 1,3- a 1,4-cyklohexandikarboxylová; a aromatické dikarboxylové kyseliny, jako je kyselina ftalová a kyselina tereftalová. Příkladem dvojmocných a vícemocných, obzvláště dvojmocných, alkoholů jsou ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, 1,3-propandiol, 1,10-dekandiol, glycerin, trimetylolpropan a ve výhodném provedení 1,4-butandiol a 1,6-hexandiol. Jestliže se pro výrobu polyesterpolyolů použijí trojmocné alkoholy, musí být jejich množství voleno tak, aby funkčnost byla maximálně 2,8 a výhodně 2 až 2,3. Výhodnými polyesterpolyoly pro použití ve způsobu podle vynálezu jsou polyesterpolyoly, které mají hydroxylovou ekvivalentovou hmotnost od 500 do 3000, ve výhodnějším provedení od 500 do 2000, a funkčnost od 2 do 3, ve výhodném provedení od 2 do 2,5.

Mezi vhodné polyetherpolyoly pro reakci s izokyanátovou směsí patří polyetherpolyoly o průměrné funkčnosti od 1,7 do 3 a s průměrnou hydroxylovou ekvivalentovou hmotností od 1000 do 3000. Při výhodném provedení je průměrná funkčnost takového polyetherpolyolu od 1,75 až do 2,7, ve výhodnějším provedení až do 2,5. Průměrná hydroxylová ekvivalentová hmotnost takového polyetherpolyolu je ve výhodném provedení od 1500 a ve výhodnějším provedení od 1 700, až do 2 500, ve výhodnějším provedení až do 2200. Případně a výhodně může mít takový polyetherpolyol též obsah primárních hydroxylových skupin od nejméně 75, ve výhodném

provedení od nejméně 80 a v nejvýhodnějším provedení od nejméně 85 procent, vztaženo na celkový obsah hydroxylových skupin v polyolu.

5 Takové polyetherpolyoly mohou být typicky získány reakcí iniciátoru obsahujícího aktivní vodík s určitým množstvím jednoho nebo více alkýlenoxidů za tvorby produktu o žádané hydroxylované povaze a ekvivalentové hmotnosti. Takovými alkýlenoxidy jsou obecně alkýlenoxidy o 2 až 4 atomech uhlíku, zahrnující například 1,4-butýlenoxid, 2,3-butýlenoxid a obzvláště propýlenoxid a etýlenoxid. Příkladem vhodných iniciátorů obsahujících atomy aktivního vodíku jsou polyoly, polyetherové adukty polyolů, polyaminy a další sloučeniny
10 obsahující více atomů aktivního vodíku na molekulu, jako jsou sloučeniny popsané v patentu Spojených států amerických US 4 500 422. Mezi vhodné iniciátory pro přípravu polyetherpolyolů použitelných ve způsobu přípravy polyurethanového polymeru podle vynálezu patří ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, glycerin, 1,1,1-trimethylolpropan, 1,1,1-trimethylolethan, alfa-methylglukosid, alkylendiaminy o 2 až 8 atomech uhlíku, jako jsou například
15 ethylendiamin a hexamethylendiamin, a jejich směsi. Obzvláště výhodnými iniciátory jsou glykoly a lakoxylované adukty těchto glykolů.

Příkladem komerčně dostupných a výhodných polyetherpolyolů pro použití při přípravě polyurethanového polymeru podle vynálezu jsou polyetherpolyoly prodávané pod obchodním
20 označením „Voranol“, mezi které patří produkty označené jako „Voranol EP 1900“ a „Voranol EP 1900“, výrobce Dow Chemical Company.

Mezi další polyoly, které mohou být použity ve způsobu přípravy polyurethanového polymeru podle vynálezu vedle shora uvedených polyolů patří takzvané polymerní polyoly založené na
25 polyetherpolyolech, které jsou popsány například v patentu Spojených států amerických US 4 394 491. Mezi použitelné polymerní polyoly patří disperze polymerů, odvozených zejména od vinylových monomerů a obzvláště kopolymerů styren/akrylonitril, ve spojitě fázi polyetherpolyolu. Použitelné jsou též takzvané polyadiční produkty polyizokyanátu a polyolů (PIPA) (disperze částic polymočovina-polyurethan v polyolu) a disperze polymočoviny
30 v polyolu, jako jsou například polyoly PHD. Kopolymerní polyoly vinylového typu jsou popsány například v patentech Spojených států amerických US 4 390 645; US 4 463 107; US 4 148 840 a US 4 574 137.

Při přípravě polyurethanového polymeru způsobem podle vynálezu se polyether nebo polyester
35 použije případně a výhodně ve směsi s prodlužovačem řetězce. Přítomnost prodlužovače řetězce je výhodná z hlediska dosažení žádaných fyzikálních vlastností, obzvláště tvrdosti, výsledného polymeru. Typický polyurethanový polymer připravený způsobem podle vynálezu v přítomnosti prodlužovače řetězce bude mít tvrdost Shore A v rozmezí od 20A do 80A. Ve výhodném provedení bude mít výsledný polymer tvrdost Shore A od 35A, ve výhodnějším provedení od
40 45A a výhodně až do 75A a ještě výhodněji až do 70A. Pro dosažení polymerů o takové tvrdosti je prodlužovač řetězce přítomen výhodně v množství od 2 do 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost polyetherpolyolu a prodlužovače řetězce. Ve výhodném provedení je prodlužovač řetězce přítomen v množství od 5, ve výhodnějším provedení od 8 až do 15 a výhodněji až do 13 hmotnostních procent.

45 Prodlužovač řetězce je charakteristický v tom, že se jedná o látku reaktivní vůči izokyanátu, obzvláště vůči organickému difunkčnímu izokyanátu, o ekvivalentové hmotnosti menší nebo rovné 150 a ve výhodném provedení menší nebo rovné 100. Mezi představitele vhodných prodlužovačů řetězců patří vícemocné alkoholy, alifatické diaminy, včetně polyoxyalkylendiaminů, aromatické diaminy a jejich směsi. Výhodnými prodlužovači řetězce jsou
50 dihydroxylové sloučeniny, obzvláště glykoly. Mezi příklady vhodných prodlužovačů řetězce patří 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-propandiol, 1,3-butan-diol, 1,4-butan-diol, 1,6-hexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,4-cyklohexandimethanol, ethylen-diamin, 1,4-butylendiamin a 1,6-hexamethylendiamin. Sloučeniny, jako je ethoxylovaný hydrochinon, mohou být též použity jako prodlužovače řetězce.
55

Shora uvedené prodlužovače řetězce mohou být použity samostatně nebo v kombinaci, nebo ve směsi s dalšími sloučeninami, jako jsou diethylenglykol, dipropylenglykol, ethanolamin a N-methyldiethanolamin a N-ethyldiethanolamin, jakož i adiční produkty získané esterifikací alifatických karboxylových kyselin s alifatickými dioly nebo trioly, jako jsou ty, které byly uvedeny výše, za použití od 0,01 do 1,08 mol kyseliny na mol diolu/triolu. I když může být ve způsobu přípravy polyurethanového polymeru podle vynálezu použit jakýkoliv ze shora uvedených prodlužovačů řetězce, jsou obzvláště výhodnými prodlužovači řetězce pro provedení vynálezu 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentylglykol, 1,4-cyklohexandiol, ethylenglykol, bis-hydroxyethoxybenzen, ethoxylovaný hydrochinonglycerin a diethylenglykol, buď samostatně nebo ve směsi. Zejména výhodným prodlužovačem řetězce je 1,4-butandiol.

Jak bylo uvedeno výše, připravuje se polyurethanový polymer v přítomnosti nadouvadla obsahujícího bodu. Nadouvadlo je přítomno v takovém množství, aby poskytlo polymeru hustotu typicky v rozmezí od 100 do 1000 kg/me³, ve výhodném provedení od přibližně 250, ve výhodnějším provedení od přibližně 350 a až do přibližně 850, výhodnějším provedení od přibližně 350 a až do přibližně 850, výhodněji až do přibližně 700 kg/m³. Voda tvoří minimálně 50 molárních procent, ve výhodném provedení minimálně 75 molárních procent a v nejvýhodnějším provedení veškeré množství nadouvadla potřebné pro získání polyurethanového polymeru o žádané hustotě. Voda reaguje s izokyanátovými skupinami za tvorby volného oxidu uhličitého, který potom způsobuje nadouvání polymerizující reakční hmoty a dosažení snížené hustoty. Množství přítomné vody se typicky pohybuje v rozmezí od 0,05 do 2, ve výhodném provedení od 0,1 do 1,5 a ve výhodnějším provedení od 0,2 do 0,8 hmotnostních procent, vztaheno na celkovou hmotnost polyolu a případného přítomného prodlužovače řetězce.

Jestliže je to potřebné a pro účely například vytvoření povrchové slupky může nadouvadlo obsahovat též menší množství fyzikálního nadouvadla, kterým je nízkovroucí kapalina. Takovou kapalinou je obecně inertní organická sloučenina, která se vlivem tepla uvolňovaného při exotermní reakci odpařuje a má typicky teplotu varu pod 100 °C. Mezi příklady vhodných organických sloučenin patří halogenované uhlovodíky, jako jsou například methylenchlorid, trichlorfluormethan, dichlordifluormethan, dichlorfluormethan, dichlortetrafluorethan, 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,1-trichlordifluorethan a 1,1,1-trichlorfluorethan. Vzájemné směsi těchto nízkovroucích kapalin nebo směsi s uhlovodíky, jako jsou například pentan, nebo pohlčené plyny, jako jsou vzduch, dusík nebo oxid uhličitý, mohou být též použity. Uhlovodíky a pohlčené plyny mohou být též přítomny i při absenci shora uvedených typů nízkovroucích kapalin. Jestliže jsou taková fyzikální nadouvadla přítomna, používají se typicky v množství od 0,1 do 10, ve výhodném provedení od 2 do 8 a ve výhodnějším provedení od 2 do 6 hmotnostních procent, vztaheno na celkovou hmotnost polyolu a případně přítomného prodlužovače řetězce.

Při přípravě polyurethanového polymeru způsobem podle vynálezu jsou případně, ale výhodně, přítomna další aditiva, jako jsou katalyzátory, povrchově aktivní činidla, plniva, pigmenty, retardéry hoření, antioxidanty a antistatická činidla. Použití těchto aditiv je známé podle dosavadního stavu techniky.

Mezi vhodné katalyzátory patří terciární aminy a organokovové sloučeniny, jak je popsáno v patentu Spojených států amerických US 4 495 081. Jestliže se použije aminový katalyzátor, je výhodně přítomen v množství od 0,1 do 3, ve výhodném provedení od 0,1 do 1 a ve výhodnějším provedení od 0,4 do 0,8 hmotnostních procent, vztaheno na celkovou hmotnost polyolu a případného prodlužovače řetězce. Jestliže je katalyzátorem organokovová sloučenina, je výhodně přítomna v množství od 0,001 do 0,2, ve výhodném provedení od 0,002 do 0,1 a ve výhodnějším provedení od 0,01 do 0,05 hmotnostních procent, vztaheno na celkovou hmotnost polyolu a případného prodlužovače řetězce. Mezi obzvláště výhodné katalyzátory patří v případě aminových katalyzátorů triethylendiamin, bis(N,N-dimethylaminoethyl)eter a di(N,N-dimethylaminoethyl)amin a v případě organokovových katalyzátorů kaprylát cínatý, dibutylcínlaaurát a

dibutylcindiacetát. Výhodně je možno použít kombinace aminových a organokovových katalyzátorů.

Mezi vhodná povrchově aktivní činidla patří různá silikonová povrchově aktivní činidla, výhodně
5 blokové kopolymery polysiloxanu a polyoxyalkylenu. Příkladem takových povrchově aktivních
činidel jsou produkty DC-193 a Q4-3667, výrobce Dow Corning a Tegostab B4113, výrobce
Goldschmidt. Pokud jsou přítomna, používají se povrchově aktivní činidla v množství od 0,1 do
2,0 procent a ve výhodném provedení od 0,2 do 1,3 procent hmotnostních, vztaženo na celkovou
10 hmotnost polyolu a případného prodlužovače řetězce. Mezi další vhodná povrchově aktivní
činidla patří též činidla na jiné bázi než jsou silikonová činidla, jako jsou poly(alkylenoxidy).

Mezi vhodné pigmenty a vhodná plniva patří například uhličitán vápenatý, grafit, saze, oxid
titaničitý, oxid železitý, oxid hlinitý trihydrát, wollastonit, upravená skleněná vlákna, buď krátká
15 nebo spojitá, polyestery a další polymerní vlákna.

Mezi vhodné způsoby homogenního promísení izokyanátové směsi s polyetherpolyolem patří
například jednostupňové reaktivní vstřikování, jak je popsáno v například „Polyurethanes
Handbook“, Günter Oertler Hanser Publishes Munich ISBN 0-02-948920-2 (1985). Další vhodné
způsoby přípravy mikroporézních a elastomerních polyurethanových polymerů jsou popsány
20 například v patentech Spojených států amerických US 4 297 444; US 4 218 543; US 4 444 910;
US 4 530 941 a US 4 269 945.

Polyurethanovým polymerem připraveným způsobem podle vynálezu je ve výhodném provedení
mikroporézní polyurethanový polymer. Takový polymer se typicky připraví krátkým promísením
25 reakčních složek při pokojové teplotě nebo při mírně zvýšené teplotě a potom nalitím vzniklé
směsi do otevřené formy nebo vstříknutím vzniklé směsi do uzavřené formy, která je v obou
případech vyhřívaná. Po zreagování nabývá směr tvaru formy a vzniká polyurethanový polymer
o předem definované struktuře, který může být po vyjmutí z formy použit pro finální aplikaci,
přičemž při dodržení dostatečné reakční doby se minimalizuje nebezpečí deformací při vyjímání
30 z formy. Vytvrzení polymeru se urychlí při teplotách formy typicky od 20 °C do 150 °C, ve
výhodném provedení od 35 °C do 75 °C a ve výhodnějším provedení od 45 °C do 55 °C. Tyto
teploty obecně umožňují vyjmutí vytvrzeného polymeru z formy v rozmezí od 1 do 10 minut a
typičtěji od 1 do 5 minut po smísení reakčních složek. Optimální podmínky vytvrzování budou
záviset na konkrétních složkách, včetně katalyzátorů a množství, použitých pro přípravu
35 polymeru a též na velikosti a tvaru tvářeného výrobku.

Následující příklady jsou uvedeny za účelem ilustrace vynálezu, nikoliv za účelem vymezení
jeho rozsahu. Všechny díly a všechna procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

40

Příklady provedení vynálezu

Předpolymery zakončené izokyanátem se připraví postupem uvedeným níže a použijí se pro
výrobu polyurethanových polymerů. Polyurethanové polymery se připraví homogenním promíse-
ním izokyanátové směsi obsahující předpolymer se směsí polyolu za použití nízkotlakého mísiče
45 pracujícího za vysokých smykových rychlostí, a nalitím vzniklé směsi do formy o rozměrech
20 × 20 × 1 cm, udržované na konstantní teplotě 45 °C. Směs se nechá vytvrdit během určité
doby a poté se polyurethanový polymer vyjme z formy. Uvedené fyzikální vlastnosti výsledných
mikroporézních polymerů se stanovují na základě následujících metod: hustota
50 – DIN 53420; tvrdost (Shore A) – DIN 53505; odolnost proti otěru – DIN 53516; pevnost v tahu
a tažnost – DIN 53504; a zkouška do porušení v ohybu – DIN 53522.

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 1

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 217 se připraví následujícím postupem, přičemž hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylenpolyolu, reagujícímu s polyizokyanátem, je 0,15:1.

Do 3355 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-methylen-difenyloizokyanátu (4,4'-MDI) a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI, se s kontrolovanou rychlostí přidávků a za promíchávání přidá 1 570 dílů směsi sestávající z dipropylenglykolu (molekulová hmotnost 134) a polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 4 800; obsah oxyethylenu 15 hmotnostních procent). Rychlost přidávky se volí tak, aby se udržovala relativně konstantní reakční teplota v rozmezí od 65 do 70 °C. Po dokončení přidávků se vzniklá reakční směs promíchává při teplotě 80 °C po dobu dalších 3 hodin, aby bylo zaručeno dokončení reakce za vzniku výsledného produktu.

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 2

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 280 se připraví podle obecného postupu uvedeného pro předpolymer 1 s tím rozdílem, že hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylenpolyolu, reagujícímu s polyizokyanátem, je 0,11:1.

Do 1 930 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-MDI a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI se přidá při regulované rychlosti přidávků a za promíchávání 1 442 dílů směsi sestávající z dipropylenglykolu a polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 3000; obsah oxyethylenu 12 hmotnostních procent).

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 3

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 245 se připraví podle obecného postupu popsaného pro předpolymer 1 s tím rozdílem, že hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylenpolyolu, reagujícímu s polyizokyanátem, je 0,05:1.

Do 2287 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-MDI a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI se přidá 1 495 dílů směsi sestávající z dipropylenglykolu a polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 3000; obsah oxyethylenu 12 hmotnostních procent).

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 4

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 213 se připraví podle obecného postupu uvedeného pro předpolymer 1 s tím rozdílem, že hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylenpolyolu, reagujícího s polyizokyanátem, je 0,05:1. Směs reagující s izokyanátem obsahuje dipropylenglykol a polyoxypropylen-oxyethylenpolyol iniciovaný glycerinem (molekulová hmotnost 4800; obsah oxyethylenu 15 hmotnostních procent).

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 5

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 251 se připraví podle obecného postupu popsaného pro předpolymer 1 s tím rozdílem, že hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylenpolyolu, který reaguje s polyizokyanátem, je 0,05:1. Směs reagující s izokyanátem obsahuje dipropylenglykol a polyoxypropylen-oxyethylenpolyol iniciovaný glycerinem (molekulová hmotnost 4800; obsah oxyethylenu 15 hmotnostních procent).

Příprava srovnávacího izokyanátem zakončeného předpolymeru A

Srovnávací předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 245 se připraví podle obecného postupu popsaného pro předpolymer 1, ale bez přítomnosti rozvětveného diolu nebo triolu o nízké molekulové hmotnosti.

Do 2650 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-MDI a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI se přidá 2 125 dílů směsi sestávající zcela z polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 5000; obsah oxyethylenu 70 hmotnostních procent).

Příprava srovnávacího izokyanátem zakončeného předpolymeru B

Srovnávací předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 279 se připraví podle obecného postupu popsaného pro předpolymer 1, ale bez přítomnosti rozvětveného diolu nebo triolu.

Do 1814 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-MDI a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI se přidá 1 928 dílů směsi sestávající zcela z polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 5000; obsah oxyethylenu 70 hmotnostních procent).

Příprava polyurethanových polymerů 1 až 8 a srovnávacích polymerů A až D

Takto získané izokyanátem zakončené předpolymery se použijí pro přípravu polyurethanových polymerů, přičemž tvoří 100 hmotnostních procent izokyanátové směsi, která reaguje s polyetherpolyolem. Polymery se připraví podle formulace, v hmotnostních dílech, uvedené níže. Fyzikální vlastnosti výsledných polymerů jsou uvedeny v tabulce 1.

88 polyoxyethylen-oxypropylendiol o molekulové hmotnosti 4000 (obsah oxyethylenu 20 %, obsah primárních hydroxylových skupin 94 %)

11 1,4-butandiol

0,5 triethylendiamin

0,015 dibutylcindilaurát

0,6 povrchově aktivní činidlo, Tegostab B-4113, výrobce Th. Goldschmidt

0,4 voda

Jak zjevně vyplývá z údajů uvedených v tabulce 1, vykazují polyurethany získané způsobem podle vynálezu, za použití předpolymerů podle vynálezu, obecně obdobné nebo zlepšené fyzikální vlastnosti, včetně vyšší tvrdosti, pevnosti v tahu a tažnosti v kombinaci se sníženým úbytkem při zkoušce otěru v porovnání s polymery získanými obdobným způsobem, zahrnujícím reakci předpolymerů o obdobné izokyanátové ekvivalentové hmotnosti a získaným reakcí polyizokyanátu s polyoxyalkylenpolyolem o obdobné molekulové hmotnosti, ale v nepřítomnosti rozvětveného diolu nebo triolu. Pozoruhodné jsou v tomto ohledu výhodné fyzikální vlastnosti pozorované pro polymery 7 a 8 v porovnání s polymery A a B.

Tabulka 1

	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Polymer 4	Polymer 5	Polymer 6
Typ předpolymeru (NCO ekvivalent. hmotnost)	2 (280)	2 (280)	3 (245)	3 (245)	4 (213)	4 (213)
Reakční index izokyanátu	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02
Minimální doba do vyjímání z formy (minut)	3	3	3	3	3	3
Hustota (kg/m ³)	600	600	600	600	600	600
Tvrdość (Shore A)	43	42	55	56	59	61
Ztráta otěrem (mg)	> 700	> 800	350	300	400	380
Pevnost v tahu (MPa)	3,0	2,7	3,7	3,7	4,3	4,4
Tažnost (%)	280	260	280	270	370	370
Odolnost v ohybu (růst trhliny v mm/cykly při 20 °C)						
30 000 cyklů	0	0	0	0,8	0	0
100 000 cyklů	0	/	5	/	0	0

5 Tabulka 1 - pokračování

	Polymer 7	Polymer 8	Polymer A ⁺	Polymer B ⁺	Polymer C ⁺	Polymer D ⁺
Typ předpolymeru (NCO ekvivalent. hmotnost)	5 (251)	5 (251)	A ⁺ (245)	A ⁺ (245)	B ⁺ (279)	B ⁺ (279)
Reakční index izokyanátu	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02
Minimální doba do vyjímání z formy (minut)	5	5	5	5	5	5
Hustota (kg/m ³)	600	600	600	600	600	600
Tvrdość (Shore A)	60	61	42	42	28	26
Ztráta otěrem (mg)	280	280	470	650	> 800	> 800
Pevnost v tahu (MPa)	4,2	4,4	2,8	2,8	2,2	2,1
Tažnost (%)	340	330	290	280	340	340
Odolnost v ohybu (růst trhliny v mm/cykly při 20 °C)						
30 000 cyklů	0	0	0	0	0	0
100 000 cyklů	0	0	2	1	0	0

* Nejsou příklady podle vynálezu

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 6

10

Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 222 se připraví postupem popsáním pro přípravu předpolymeru 1 s tím rozdílem, že hmotnostní poměr rozvětveného diolu k polyoxyalkylendiolu, reagujícím s polyizokyanátem, je 0,11 : 1.

15

Do 3825 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'-MDI a 2 hmotnostních procent 2,4'-MDI se přidá 2030 dílů směsi sestávající s dipropylenglykolu a polyoxypropylen-oxyethylenpolyolu iniciovaného glycerinem (molekulová hmotnost 6000; obsah oxyethylenu 15 hmotnostních procent). Vzniklý izokyanátem zakončený předpolymer se použije pro přípravu polyurethanového polymeru, přičemž tvoří 100 hmotnostních procent izokyanátové směsi, která reaguje s polyetherpolyolem. Polymer se připraví podle formulace uvedené níže, s údaji v hmotnostních dílech, a fyzikální vlastnosti výsledného polymeru jsou uvedeny v tabulce 2.

20

- 90,2 polyoxyethylen–oxypropylendiol o molekulové hmotnosti 4000 (obsah oxyethylenu 40 %, obsah primárních hydroxylových skupin 94 %)
 8,8 1,2-ethandiol
 0,5 triethylendiamin
 0,016 dibutylcindilaurát
 0,6 povrchově aktivní činidlo, Tegostab B-4113, výrobce Th. Goldschmidt
 0,4 voda

Tabulka 2

	Polymer 9	Polymer 10
Reakční index izokyanátu	0,98	1,02
Minimální doba do vyjímání z formy (minut)	9	9
Hustota (kg/m ³)	600	600
Tvrdost (Shora A)	59	60
Ztráta otěrem (mg)	380	280
Pevnost v tahu (MPa)	4,2	4,2
Tažnost (%)	380	360
Odolnost v ohybu (růst trhliny v mm/cykly při 25 °C)		
30 000 cyklů	0	0
100 000 cyklů	0	0

- 5 Výhody vyplývající z použití způsobu podle vynálezu mohou být lépe oceněny na základě dat uvedených v tabulce 3, kde jsou uvedeny formace a fyzikální vlastnosti pro polyurethanový polymer získaný reakcí „tvrdého“ předpolymeru v přítomnosti inertního fyzikálního nadouvadla, trichlorfluormethanu (R-11); pro polyurethanový polymer získaný reakcí stejného „tvrdého“
 10 předpolymeru v přítomnosti vody jako jediného nadouvadla; a pro polyurethanový polymer získaný postupem podle vynálezu za použití modifikovaného „měkkého“ předpolymeru, předpolymeru 7.

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 7

- 15 Předpolymer o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti 225 se připraví postupem popsaným pro přípravu předpolymeru 1 s tím rozdílem, že hmotnostní podíl rozvětveného diolu (dipropylenglykol) k polyoxyalkylenpolyolu (polyoxypropylen–oxyethylenpolyol iniciovaný glycerinem o molekulové hmotnosti 4800; obsah oxyethylenu 15 hmotnostních procent) reagujícím
 20 s polyizokyanátem, je 0,11 : 1.

- Vzniklý izokyanátem zakončený předpolymer se použije pro přípravu polyurethanového polymeru, přičemž tvoří 100 hmotnostních procent izokyanátové směsi, která reaguje s polyetherpolyolem. Polymer se připraví podle níže uvedené formulace, v hmotnostních dílech,
 25 a fyzikální vlastnosti výsledného polymeru jsou uvedeny v tabulce 3. Symboly a poznámky použité v tabulce 3 znamenají následující:

- 30 Voranate M380 – „tvrdý“ izokyanátem zakončený předpolymer od výrobce Dow Chemical Company; získaný reakcí 4,4'-methylendifenylizokyanátu s tripropylenglykolem

- Voranol EP 1900 – polyoxypropylen–oxyethylendiol od výrobce Dow Chemical Company, molekulová hmotnost 4000.

Voranol CP 6001 – polyoxypropylen–oxyethylentriol od výrobce Dow Chemical Company, molekulová hmotnost 6000.

Tabulka 3

5

	E ⁺	F ⁺	11	12
Voranate M380			/	/
Předpolymer 7	/	/		
Reakční index izokyanátu	1,0	1,0	0,98	1,02
Voranol EP 1900	70	88	100	100
Voranol CP 6001	15,75	10,6	/	/
Povrchově aktivní činidlo	0,1 ¹	0,5 ²	0,5 ²	0,5 ²
R-11	5,7	/	/	/
voda	0,15	0,45	0,45	0,45
1,4–butandiol	6,52	9,9	9,9	9,9
Triethylendiamin ³	1,8	1,44	1,44	1,44
Dibutylcindilaurát	0,02	0,02	0,02	0,02
Doba do vyjímání z formy (minut)	3	> 5	3	3
Hustota (kg/m ³)	600	600	600	600
Ztráta otěrem (mg)	280	420	320	300
Pevnost v tahu (MPa)	4,4	4,2	4,1	4,2
Tažnost (%)	400	320	380	360
Odolnost v ohybu (nárůst trhliny v mm/cykly při 25 °C)				
30 000 cyklů	< 1	< 1	< 1	< 1
100 000 cyklů	< 1	< 1	< 1	< 1

* Nejedná se o příklad podle vynálezu

¹ Povrchově aktivní činidlo DC 193 od Dow Corning

² Povrchově aktivní činidlo Tegostab B-4113 od Th. Goldschmidt

³ Jako roztok 33 % hmotn. v 1,4–butandiolu.

10

Příprava izokyanátem zakončeného předpolymeru 8

Předpolymer se připraví podle obecného postupu popsaného pro přípravu předpolymeru 1. Do 64 dílů polyizokyanátu sestávajícího z 98 hmotnostních procent 4,4'–methyldifenyloizokyanátu (4,4'–MDI) a 2 hmotnostních procent 2,4'–MDI se přidá 36 dílů směsi sestávající z přibližně 12,2 hmotnostních procent dipropylenglykolu (molekulová hmotnost 134) a přibližně 87,8 hmotnostních procent polyoxypropylen–oxyethylenpolyolu iniciovaného diolem (molekulová hmotnost 4000; obsah oxyethylenu 70 hmotnostních procent).

Výsledný izokyanátem zakončený předpolymer se použije pro přípravu polyurethanového polymeru, přičemž tvoří 100 hmotnostních procent izokyanátové směsi, která reaguje s polyesterpolyolem, jak je uvedeno v tabulce 4. Srovnávací polymer se připraví reakcí předpolymeru na bázi polyesteru se stejnou směsí polyolu. Symboly a poznámky v tabulce 4 jsou stejné jako pro tabulku 3.

25

Bester 41 Polyesterpolyol, funkčnost 2, molekulová hmotnost 2000, výrobce Polychimica, Itálie. Polyol je produktem polykondenzace kyseliny adipové s butandiolem a ethylenglykolem.

Srovnávací předpolymer C Izokyanátem zakončený předpolymer o stejném obsahu skupin NCO jako předpolymer 8, ale získaný reakcí stejného izokyanátu s polyesterpolyolem Bester 41.

Polymery získané podle tohoto příkladu a podle vynálezu vykazují srovnatelné fyzikální vlastnosti s polymerem získaným na bázi pouze polyesteru, ale mají lepší odolnost při ohybové zkoušce do porušení po kondicionaci ve vlhké atmosféře.

5 Tabulka 4

	PU polymer z předpolymeru 8	PU polymer ze srovnávacího předpolymeru C ⁺ na bázi polyesteru
Reakční index izokyanátu	1,0	1,0
Bester 41	100	100
Ethylenglykol	8,63	8,63
Povrchově aktivní činidlo ¹	0,15	0,15
Voda	0,06	0,06
Roztok triethylendiaminu ³	1,6	1,6
Dibutylcindilaurát	0,02	0,02
Doba do vyjmutí z formy (minut)	2,5	/
Hustota (kg/m ³)	500	500
Tvrdost (Shore A)	59	57
Ztráta otěrem (mg)	100	100
Pevnost v tahu (MPa)	6,2	6,4
Tažnost (%)	400	400
Odolnost v ohybu (nárůst trhliny v mm/cykly, 20 °C)		
30 000 cyklů		
30 000 cyklů po kondicionaci ve vlhké atmosféře ⁴	2	2
	2	6

⁺ Není příkladem podle vynálezu

⁴ Expozice lehčeného PU při 95% relativní vlhkosti/70 °C po dobu 7 dní před provedením zkoušky

Průmyslová využitelnost

Polyurethanový polymer připravený způsobem podle vynálezu je možno použít pro výrobu takových výrobků, jako jsou válce, těsnění dveří, povlaky, vložky stíračů, plochá těsnění, pásy a zejména podrážky bot.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy polyurethanového polymeru o hustotě od 100 do 1000 kg/m³ homogenním kontaktováním látky obsahující aktivní vodík s izokyanátovou směsí za reakčních podmínek a v přítomnosti nadouvadla obsahujícího vodu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že izokyanátová směs má izokyanátovou ekvivalentovou hmotnost od 180 do 300 a obsahuje nejméně 50 hmotnostních procent izokyanátem zakončeného předpolymeru, přičemž uvedený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu, obsahujícího nejméně 70 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu, vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje

(a) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 60 do 300, a

- (b) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou funkčnost, vztaženo na iniciátor, od 2 do 4 atomů vodíku reagujících s izokyanátem na molekulu a molekulovou hmotnost od 3000 do 12 000,
- příčemž (a) a (b) jsou přítomny v hmotnostním poměru od 0,01 : 1 do 0,25 : 1, přičemž nadouvadlo obsahuje vodu v množství 0,05 až 2 hmotnostní procenta vztaženo na celkovou hmotnost polyolu a případně činidla pro prodlužování řetězce k získání polymeru o uvedené hustotě a izokyanátová směs je přítomna v takovém množství, aby poskytovala od 0,8 do 1,3 izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem polyetherpolyolu a přítomné vody.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že izokyanátový předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje
- (a) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 100 do 200, a
- (b) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou molekulovou hmotnost od 3000 do 9000.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hmotnostní poměr (a) : (b) je od 0,05 : 1 do 0,15 : 1.
4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že látkou obsahující aktivní vodík je polyetherpolyol, který má průměrnou funkčnost podle 1,7 do 3,0 a průměrnou hydroxylovou ekvivalentovou hmotnost od 1000 do 3000.
5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že látkou obsahující aktivní vodík je polyesterpolyol, který má průměrnou funkčnost od 2 do 3 a průměrnou hydroxylovou ekvivalentovou hmotnost od 500 do 2000.
6. Způsob podle nároků 4 a 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polyol je ve směsi s prodlužovačem řetězce, který je přítomen v množství od 2 do 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost polyolu včetně prodlužovače řetězce.
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že izokyanátem zakončený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu obsahujícího minimálně 90 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu, vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu.
8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že izokyanátová směs obsahuje uvedený předpolymer v množství nejméně 80 hmotnostních procent a izokyanátová směs je přítomna v takovém množství, aby poskytovala od 0,9 do 1,1 izokyanátových skupin na atom vodíku reagující s izokyanátem polyolu a přítomné vody.
9. Dvousložková směs pro přípravu polyurethanového polymeru **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje
- (a) od 40 do 60 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, izokyanátové směsi o izokyanátové ekvivalentové hmotnosti od 180 do 300, přičemž izokyanátová směs obsahuje izokyanátem zakončený předpolymer v množství minimálně 50 procent hmotnostních a uvedený předpolymer se získá reakcí organického polyizokyanátu, obsahujícího nejméně 70 hmotnostních procent 4,4'-methylendifenylizokyanátu vztaženo na celkovou hmotnost polyizokyanátu, se směsí reagující s izokyanátem, která obsahuje
- (i) rozvětvený diol nebo triol o molekulové hmotnosti od 60 do 300, a
- (ii) polyoxyalkylenpolyol nebo jeho směsi, který má průměrnou funkčnost, vztaženo na iniciátor, od 2 do 4 atomů vodíku reagujících s izokyanátem na molekulu a molekulovou hmotnost od 3000 do 12 000, přičemž (i) a (ii) jsou přítomny v hmotnostním poměru od 0,01 : 1 do 0,25 : 1, a

(b) od 60 do 40 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, polyolové směsi obsahující polyetherpolyol nebo polyesterpolyol a od 0,04 do 2 dílů vody na 100 dílů polyolu.

5

Konec dokumentu

10