



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 247

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 10 83
(21) PV 7757-83

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/32

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 02 88

(75)
Autor vynálezu

DLAPA MIROSLAV ing.,
KLOUBEC LUDVÍK,
VALEHRACH MILOSLAV ing., GOTTWALDOV

(54)

Glykolová složka polyesteruretanových systémů

Glykolová složka polyesteruretanových systémů obsahující 80 až 99 hmot. procent glykolu a délce řetězce C_2-C_{12} s primárními hydroxilovými skupinami a 1 až 20 hmot. procent glykolu a délce řetězce C_3-C_{12} s nejméně jednou sekundární hydroxilovou skupinou.
Za použití této glykolové složky se dosáhne zpracovatelnosti polyesteruretanových směsí při izokyanátových poměrech odchylovajících se od ideální hodnoty až $\pm 4,5\%$, při zachování fyzikálně-mechanických hodnot, z nichž se některé, např. odolnost proti opakovaným ohybům, dokonce ještě zlepšují.

Vynález se týká glykolové složky polyesteruretanových systémů, složených dále z polyesterového oligomeru nebo/a jejich směsí, zejména z polyetylenadipátu, polyetylenbutylenadipátu, polyetylenpropylenadipátu, polyhexametylenadipátu a z diizokyanátu, popřípadě z přídavných činidel, jako je voda, katalyzátory a podobně.

Při výrobě polyesteruretanových elastomerů se zpravidla postupuje jedním ze tří výrobních postupů, pro něž se v technické praxi vžily názvy prepolymerový, semiprepolymerový a jednorázový. Při prepolymerovém výrobním způsobu se polyesterový oligomer nechá reagovat s přebytečným množstvím diizokyanátu a volný izokyanát se v druhém stupni podrobí reakci s nízkomolekulárním glykolem obsahujícím primární alkoholové skupiny. Nevýhodou prepolymerového postupu je značný nepoměr mezi hmotností obou komponent, který se pohybuje v poměru 10 dílů prepolymeru na 1 díl glykolu. Z toho důvodu jsou tyto postupy použitelné pouze u strojů s kontinuálním odléváním.

U jednorázového postupu jsou všechny složky, a to jak polyesterový oligomer, tak také glykol a izokyanát, popř. různá přídavná činidla jako katalyzátory, voda, saponáty, stabilizátory pěny a chlorované uhlovodíky dodávány do směšovacího zařízení současně a po smíchání odlévány. Polyester s glykolem mohou být dávkovány jedním čerpadlem a diizokyanát druhým, takže hmotnostní vztah mezi oběma komponenty se sníží na poměr 1:2 - 1:5. To již umožňuje přesnější dávkování obou složek, avšak s narůstávajícím obsahem glykolu přibývá problémů s rozdílnou reaktivitou polyesteru a glykolu.

U semiprepolymerového způsobu, je část polyesterového oligomeru podrobena reakci s veškerým diizokyanátem a vzniklý prepolymer pak slouží jako izokyanátová složka systémů. Zbytek polyesterového oligomeru se smíchá s glykolem, katalyzátorem popř. vodou, saponáty, stabilizátory pěny a slouží jako druhá složka reakčního systému. Polyester je rozdělen mezi obě složky tak, aby hmotnostní poměr obou komponent se pohyboval v rozmezí 1:1 až 1:2, přičemž je dávána přednost poměrům blízkým 1:1. Semiprepolymerový systém umožňuje velmi přesné nastavení hmotnostního poměru obou komponent a jeho dávkování do směšovacího zařízení stroje. Rozdíly v reaktivitě polyesteru a glykolů je možno u těchto systémů vyrovnat vhodnými katalyzátory jako např. je trietylendiamin, dibutylcindilaurát nebo dibutylcindiacetát.

Jak je s popisu uvedených způsobů patrné, klade se ve všech případech mimořádný důraz na přesnost dávkování jednotlivých složek.

Mírou přesnosti dávkování je poměr skupin - NCO k -OH skupinám, který po vynásobení stem vyjadřuje izokyanátový index. Jeho ideální hodnotou je tedy 100, což je v praxi samozřejmě obtížné, ba nemožné dodržet. Avšak dosahuje-li například u polyuretanů, z nichž se vyrábějí lehčené tvarované díly odléváním do forem, odchylka v dávkování vyšší než jednoprocenní odklon od ideálního stavu, dochází u dílů při objemových hmotnostech pod 600 kg/m^3 k praskání již po 30 000 cyklech a tento sklon k praskání narůstá s klesající hodnotou izokyanátového modulu a s objemovou hmotností dílu. To je zejména případ extrémně namáhaných dílů, jako jsou podešve obuvi, jejichž povrch je trvale narušován při došlápnutí podešve na nerovnosti terénu, přičemž je podešev při každém kroku trvale ohýbána. Nejvýrazněji se sklon k praskání projeví u podešví s vysokou elasticitou a stupněm odlehčení podešve "houbové". Při běžné průmyslové produkci praská valná část podešví v důsledku existujících nepatrných odchylek v dávkování a nerovnoměrného zamíchání směsi již po dvouměsíčním až tříměsíčním nošení a proto nevyhovují stanoveným normám. Předpokládá se, že příčinou těchto jevů je přítomnost glykolů s primárními alkoholovými skupinami na uhlíkových řetězcích, které podporují vznik vodíkových můstků, majících za následek svázání tvrdého uretanového segmentu v polymeru pomocí vodíkových vazeb.

Popsané nevýhody se neprojevují u polyesteruretanových systémů, u nichž se použije glykolová složka podle vynálezu, obsahující 80 až 99 hmotnostních procent glykolu o délce řetězce $C_2 - C_{12}$ s pri-

márními hydroxilovými skupinami a 1 až 20 hmotnostních procent glykolu o délce řetězce $C_3 - C_{12}$ s nejméně jednou sekundární hydroxilovou skupinou.

Výhodou vynálezu je skutečnost, že alkylová skupina, která je vázána na uhlík obsahující sekundární alkoholickou skupinu, se ve výsledném polymeru chová jako změkčovaadlo, protože zabráňuje tvorbě vodíkových můstků. Tím se dosáhne vyšší elasticity, vyšší tažnosti, lepšího odporu v dalším trhání, vyššího odporu v natržení a lepší odolnosti proti opakovaným ohybům a lepší odolnosti proti růstu trhlin i za snížené teploty. Zpracovatelské rozmezí se ve srovnání z původních $\pm 1,0\%$ zvýší minimálně na $\pm 3\%$. Proto prakticky všechna existující strojní zařízení, používaná pro dávkování a směšování polyuretanů jsou schopna produkovat díly v požadované jakosti a životnosti.

Glykolová složka podle vynálezu tedy obsahuje 1 až 20 hmotnostních procent glykolu o délce řetězce $C_3 - C_{12}$, obsahujícího nejméně jednu sekundární hydroxilovou skupinu. Typickými představiteli těchto glykolů jsou propandiol-1,2; butandiol-1,3; butandiol-2,3; pentandiol-1,3; hexandiol-2,5; hexandiol-1,5; hexandiol-1,4. Prakticky největší význam má použití butandiolu-1,3; propandiolu-1,2 a butandiolu-2,3, zejména proto, že jsou komerčně nejdostupnější. Při použití propandiolu-1,2 a butandiolu-1,3 je možno pracovat až s mezmi hodnotami rozsahu od 1 do 20 %. Se vzrůstajícím obsahem butandiolu-1,3 v kombinaci s butandiolem-1,4 postupně narůstá zpracovatelské rozmezí ze $\pm 2,5\%$ až na $\pm 4,5\%$.

Jako glykoly s primárními hydroxilovými skupinami o délce řetězce $C_2 - C_{12}$, se použijí v množství 80 až 99 hmotnostních procent obvyklé glykoly jako monoetylglykol, dietylglykol, 1,4 - butandiol, 1,6 - hexandiol, neopentylglykol, dodekandiol, popřípadě směsi monoetylglykolu s dietylglykolem. Nevylučuje se ani použití příměsí triolů, jako například 1,1,1-trimetylolpropanu nebo glycerinu (CS 182 088), čímž se zpravidla dosahuje rozvětvení, svázaného s výhodnými reakčními rychlostmi.

Jako polyesterové složky a izokyanátové složky se použije obvyklé sloučeniny, zejména polyestery o molekulové hmotnosti 1000-4000, například z polyesterových oligomerů, jako je polyetylen-adipát, polybutylenadipát, polyhexametylenadipát, polyetylenpropandiol-1,2, adipát, polyetylenbutylenadipát, polyetylendietylenadipát a pod.

Přestože je dosavadní popis řízen na polyesteruretanové systémy lehčených tvarovaných hmot, platí z hlediska složení polyolové složky podle vynálezu zcela analogická situace i pro kompaktní polyesteruretanové elastomery, ať již licí nebo termoplastické.

V následujících příkladech provedení je vynález blíže osvětlen nejen složením glykokové složky, ale rovněž uvedením dosahovaných hodnot.

Příklad 1 až 5.

Byl připraven prepolymer z etylenbutylenadipátu a 4,4-difenyl-netandiizokyanátu; obsah volných -NCO skupin = 16,6 %. V polyolové složce bylo použito ve všech příkladech 1,4-butandiolu v kombinaci s 1,3-butandiolem (příklady 1,3,5) a s 2,3-butandiolem (příklady 2, 4).

Výsledky jsou uspořádány do přehledné tabulky podle sloupců I.až V. pro příklady 1 až 5.

Obsah butandiolu-1,4 (%)	97	94	91	82	80
Obsah butandiolu-1,3 (%)	3	0	9	0	20
Obsah butandiolu-2,3 (%)	0	6	0	18	0
Formovací čas (min.)	3,5	3,5-4,0	4-4,5	5-5,5	6-6,5
Tvrдость (°ShA)	45	44	42	40	38
Tažnost (%)	550	550	600	650	650
Pevnost v tahu (MPa)	5,7	5,5	5,5	5,4	5,2
Odpor v dalším trhání (KNm^{-1})	13,6	12,8	12,8	12,5	11,9
Odpor v natržení (KNm^{-1})	24,2	22,8	22,5	21,5	20,8
Rozsah izokyanátového indexu	93-101	94-101	94-102	93-102	93-102

V posledním řádku všech sloupců jsou uvedeny hodnoty použitelného rozmezí izokyanátového indexu. Rozsah posuzován podle výsledku zkoušky prolamování zkušebního vzorku metodou de Mattia; po uplynutí 30 kc se šířka trhliny rovnala maximálně 6 mm.

Příklad 6.

92 hmotnostních procent prepolymeru s obsahem 16,6 % volných -NCO skupin bylo smícháno se 100 hmotnostními díly polyolové směsi s následujícím složením:

90 hmotnostních dílů etylenbutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000,

0,9 hmotnostních dílů 1,5 - hexandiolu, tj. 8,2 %,
 10,0 hmotnostních dílů 1,6 - hexandiolu,
 0,35 hmotnostních dílů vody,
 0,5 hmotnostních dílů trietylendiaminu,
 0,05 hmotnostních dílů dibutylcinlaurátu.

Vzájemným zreagováním byla získána polyuretanová pěna k výrobě podešví, která při hustotě 600 kg/m^2 vykazovala tyto mechanicko-fyzikální vlastnosti:

Pevnost v tahu (MPa) 6,0
 Tažnosti (%) 600
 Tvrdost (ShA) 41
 Odpor v dalším trhání (KNm^{-1}) 11,8
 Odpor v natržení (KNm^{-1}) 22,7
 Rozsah izokyanátového indexu 93 - 100
 (30 000 cyklů, šířka trhliny 6 mm).

Příklad 7.

Prepolymer připravený z difenylmetandiisokyanátu a polyester-polyolu připraveného z kyseliny adipové a směsi monoethylenglykolu s diethylenglykolem o střední hmotnosti 2 000, obsahující 19 % volných -NCO skupin se smísí s polyolovou složkou následujícího složení:

90 hmotnostních dílů dietylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000,
 3,6 hmotnostních dílů 2,4 - heptandiolu, tj. 14,6 %,
 21,0 hmotnostních dílů 1,10 - dodekandiolu,
 0,4 hmotnostních dílů vody,
 0,5 hmotnostních dílů vazelinového oleje,
 0,7 hmotnostních dílů trietylendiaminu.

Zreagováním uvedených složek se získá polyuretanová pěna o následujících mechanicko-fyzikálních vlastnostech:

Objemová hmotnost ($\text{kg(m}^3)$) 600
 Pevnost v tahu (MPa) 3,5
 Tažnost (%) 750
 Odpor v dalším trhání (KNm^{-1}) 9,3
 Odpor v natržení (KNm^{-1}) 19,2
 Tvrdost (ShA) 36
 Rozsah izokyanátového indexu 92 - 101.
 (při 30 kc šířka trhliny $< 6 \text{ mm}$)

Příklad 8.

236 247

Byl připraven prepolymer ze 100 hmotnostních dílů polyetylenadipátu o střední molekulové hmotnosti 2 000 a ze 40 hmotnostních dílů 4,4 - difenylmetandiizokyanátu. K němu byla přidána směs glykolů, sestávající z 8,2 hmotnostních dílů 1,4 - butandiolu a z 1,0 hmotnostního dílu 1,3 - butandiolu. Po vzájemném zamíchání byl získán polymer, z něhož připravené granule byly použity pro výrobu podešví injekčním vstřikováním v rozsahu zpracovatelských teplot od 170 do 190 °C.

U výsledných podešví byly naměřeny tyto hodnoty mechanicko-fyzikálních vlastností:

Pevnost v tahu (MPa)	38
Protažení (%)	680
Strukturní pevnost v natržení (kNm^{-1})	140
Strukturní pevnost v dalším trhání (kNm^{-1})	120
Tvrdost (ShA)	70
Oděr (mm^3)	33.

Příklad 9.

Ze směsi 60 hmotnostních dílů polyetylenbutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2 000 a 80 hmotnostních dílů 4,4 - difenylmetandiizokyanátu a z polyolové složky, sestávající ze 40 hmotnostních dílů polyetylenbutylenadipátu, o molekulové hmotnosti 2 000, ze 4,5 hmotnostního dílu 1,3 - butandiolu a 18,8 hmotnostního dílu 1,4 - butandiolu byly připraveny granule a z nich injekčním vstřikováním patníky při zpracovatelských teplotách v rozmezí od 175 do 195 °C.

Hodnoty naměřených mechanicko-fyzikálních vlastností:

Pevnost v tahu (MPa)	39
Protažení (%)	450
Strukturní pevnost v natržení (kNm^{-1})	200
Strukturní pevnost v dalším trhání (kNm^{-1})	180
Tvrdost (ShA)	90.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

236 247

Glykolová složka polyesteruretanových systémů, složených dále z polyesterového oligomeru nebo/a jejich směsí, zejména z polyetylenadipátu, polyetylenbutylenadipátu, polyetylenpropylenadipátu, polydietylenglykoladipátu, polybutylenadipátu, polyhexametylenadipátu a z diizokyanátu, popřípadě z přídavných činidel, jako je voda, katalyzátory a podobně, vyznačená tím, že obsahuje 80 až 99 hmotnostních procent glykolu o délce řetězce $C_2 - C_{12}$ s primárními hydroxilovými skupinami a 1 až 20 hmotnostních procent glykolu o délce řetězce $C_3 - C_{12}$ s nejméně jednou sekundární hydroxilovou skupinou.