



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

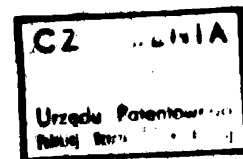
Zgłoszono: 28.12.78 (P. 212477)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 10.01.1983

Int. Cl.³ C08G 18/14
C08G 18/65



Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Regina Lisowska, Jarosław Totwiński,
Aleksy Potocki, Andrzej Stelmasik
Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych, z przeznaczeniem do produkcji spódów do obuwia.

Z dotychczasowego stanu techniki najbardziej zbliżonymi są rozwiązania znane z opisów patentowych USA nr nr 3767743, 3775354, 3772221 (1973).

W sposobie według podanych wyżej patentów, wyjściowy ciekły oligomer uretanowy o zawartości wolnych grup izocyjanianowych w granicach 18—22% wagowo syntezowany z typowych poliesteroli, np. poliadypinianu etylu i dwuizocyjanianów, np. 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu, poddaje się reakcji z mieszaniną polioliową zawierającą w swoim składzie typowy poliestrol, jak poliadypinian etylu, małowzrostkowy przedłużacz łańcucha z grupy glikoli, jak butandiol-1,4, środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy preparatów silikonowych, katalizator wzięty z grupy III-rzędowych amin, np. trójetylodwuanina lub połączeń metaloorganicznych cyno- lub rtęcioorganicznych, chemicznego środka spieniającego wodę oraz fizycznego środka spieniającego freonu.

Wymieniony ciekły oligomer uretanowy i mieszaninę polioliową, po dokładnym odmierzeniu i wymieszaniu, zwykle z użyciem odpowiedniego agregatu mieszającego-dozującego, w którym następuje zapoczątkowanie procesu, wprowadza się do zamkniętych lub otwartych form o temperaturze 40—70 °C. W formach tych w czasie 3—5 minut

2

zachodzi wytworzenie mikroporowatych elastomerów uretanowych o gęstości pozornej w granicach 0,3—0,6 g/cm³, połączone z ich spienianiem, zachodzącym pod wpływem wydzielającego się w czasie procesu dwutlenku węgla.

W sposobie według wymienionych patentów dwuizocyjaniany, głównie 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu poddaje się reakcji z mieszaniną polioliową o podobnym składzie jak w metodzie pierwszej, przy czym w tym sposobie, jako poliolioli używa się głównie polieteroli syntezowanych z tlenków alkilenowych i czterowodorofuranu. Mieszanie składników dwuizocyjanianu z mieszaniną polioliową prowadzi się w temperaturze otoczenia, zwykle bez uprzedniego podgrzewania składników.

Niedogodnością opisanych sposobów jest to, że wytwarzane mikroporowate elastomery uretanowe, z uwagi na dwufunkcyjność małowzrostkowych przedłużaczy łańcuchów, posiadają niski stopień usieciowania wiązaniami chemicznymi i tym samym ich własności fizyko-mechaniczne obniżają się w podwyższonej temperaturze.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych o lepszych własnościach w porównaniu z dotychczas otrzymanymi.

Sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych polegający na działaniu na ciekły oligomer uretanowy mieszaniną polioliową

w skład której wchodzi typowy polidiol i środki pomocnicze jak: katalizator w ilości 0,3–1% wagowo z grupy III-rzędowych amin jak trójetyleno-dwuamina i/lub związki metaloorganiczne, środek powierzchniowo czynny w ilości 0,7–1% wagowo, woda jako środek spieniający w ilości 0,1–1% wagowo, w temperaturze 30–80 °C, charakteryzuje się tym, że mieszanina poliolowa zawiera żywicę cykloheksanonowoformaldehydową, o masie molowej 148–950, w ilości 2–23% wagowych w stosunku do mieszaniny poliolowej oraz korzystnie małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha w ilości 0,5–12% wagowych.

Ciekłe oligomery uretanowe otrzymuje się w reakcji poliestroli i/lub polieteroli z dwuizocyjanianami, w których stężenie grup izocyjanianowych wynosi od 12–24% wagowo, przy czym poliestrole uzyskuje się z alifatycznych kwasów karboksylowych i glikoli, a polieterole otrzymuje się z tlenków alkalicznych.

Występujące, w sposobie według wynalazku, polieterole i poliestrole jako komponenty przy otrzymywaniu ciekłych oligomerów uretanowych oraz jako składniki mieszaniny poliolowej otrzymuje się tym samym sposobem, a ich ilość w mieszaninie poliolowej wynosi 76–96% wagowo.

Jako związki metaloorganiczne stosuje się połączenia cynoorganiczne, np. laurynian dwubutylocyny, względnie rtęcioorganiczne jak propionian fenylortęciowy.

Jako środki powierzchniowo czynne stosuje się preparaty silikonowe, jak dwumetylopolisilikoksan albo produkty kondensacji alkilofenoli i alkiloarylofenoli z tlenkami alkilowymi lub alkilbenzosulfonianami metali alkalicznych.

Jako małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha stosuje się glikole, jak 1,4-butylenowy i/lub aminoalkohol trójetyloaminy i/lub mocznik oraz jego pochodne.

W czasie badań stwierdzono, że zastosowanie wielofunkcyjnej żywicy cykloheksanonowoformaldehydowej pozwala na otrzymanie mikroporowatych elastomerów uretanowych o chemicznych wiązaniach sieciujących dających produkty o wyższej odporności termicznej. Okazało się również, że przy użyciu żywicy cykloheksanonowoformaldehydowej można uzyskać mikroporowate elastomery uretanowe o własnościach dających się zastosować na spody do obuwia. Ponadto stwierdzono, że można syntezować mikroporowate elastomery uretanowe przy wyższym stosunku molowym grup izocyjanianowych do wodorotlenowych (powyżej 1,4) jak w znanych rozwiązaniach, co pozwala dodatkowo modyfikować własności otrzymanych produktów np. twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz własności technologiczne, jak czas spieniania i sieciowania i inne.

W czasie dalszych badań stwierdzono, że podwyższenie własności makroskopowych i termicznych mikroporowatych elastomerów uretanowych w porównaniu ze znanymi rozwiązaniami wynika między innymi stąd, że odkryto reakcję atomów wodoru pierścieni alicyklicznych żywicy cykloheksanonowoformaldehydowej z dwuizocyjanianami, która to reakcja prowadzi do tworzenia wiązań

amidowych obok uretanowych, tworzących się w wyniku reakcji grup wodorotlenowych w.w. żywicy z dwuizocyjanianami.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na uzyskaniu mikroporowatych elastomerów uretanowych o wysokim stopniu usieciwienia wiązaniami chemicznymi i posiadają wysoką odporność na hydrolizę i temperaturę. Ponadto otrzymane według sposobu mikroporowate elastomery uretanowe posiadają wysoką elastyczność, nawet przy dość dużej twardości.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do ciekłego oligomeru uretanowego w ilości 44,1 g, otrzymanego z poliadypinianu etylenu i 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu, posiadającego stężenie wolnych grup izocyjanianowych wynoszące 22%, ogrzanego do temperatury 40° C, dodaje się 103,9 g mieszaniny poliolowej, ogrzanej do temperatury 50° C i posiadającej skład: poliadypinian etylenu 100 g, żywica cykloheksanonowo-formaldehydowa — 2 g, woda 0,3 g, trójetylenodwuamina i dwumetylopolisilikoksen — 1 g i po wymieszaniu wylewa do formy o temperaturze 50° C, w której następuje proces powstawania mikroporowatego elastomeru uretanowego o następujących własnościach mechanicznych:

wytrzymałość na rozciąganie	2,0 MPa
wydłużenie względne	460%
twardość	30° Sh A.

Przykład II. Ciekły oligomer uretanowy w ilości 65 g, otrzymany z poliadypinianu etylenu i 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych 22% wagowych ogrzewa się do temperatury 40° C i dodaje 117 g mieszaniny poliolowej o składzie: poliadypinian etylenu — 100 g, żywica cykloheksanonowo-formaldehydowa — 16 g, trójetylenodwuamina — 0,5 g, woda 0,3 g, dwumetylopolisilikoksan — 1,0 g i po wymieszaniu wylewa do formy o temperaturze 50° C, w której następuje proces wytwarzania mikroporowatego elastomeru uretanowego, który posiada następujące własności mechaniczne:

wytrzymałość na rozciąganie	4,8 MPa
wydłużenie względne przy zerwaniu	340%
twardość	58° Sh A.

Przykład III. 64,8 g ciekłego oligomeru uretanowego, otrzymanego z poliadypinianu etylenu i 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych 22% wag., ogrzanego do temperatury 40° C, miesza się z 114,8 g mieszaniny poliolowej, ogrzanej do temperatury 50° C i posiadającej następujący skład: poliadypinian etylenu — 100 g, żywica cykloheksanonowoformaldehydowa — 8 g, glikol 1,4-butylenowy — 5 g, trójetylenodwuamina — 0,5 g, woda — 0,3 g, dwumetylopolisilikoksan — 1 g.

Po wymieszaniu, ciekłą reaktywną mieszaninę wylewa się do formy ogrzanej do temperatury 50° C i otrzymuje mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących własnościach:

wytrzymałość na rozciąganie	8,0 MPa
wydłużenie względne przy zerwaniu	50%
twardość	45° Sh A.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych polegający na działaniu na ciekły oligomer uretanowy mieszaniną poliolową w skład której wchodzi typowy polidiol i środki pomocnicze, jak katalizator w ilości 0,3 — 1% wagowych z grupy III-rzędowych amin korzystnie trójetylenodwuamina i/lub związki metaloorganiczne jak laurynian dwubutyłowy, propionian fenylortęciowy, środki powierzchniowo czynne w ilości 0,7 — 1% wagowych jak dwumetylopolisiloksan albo produkty kondensacji alkilofenoli i alkiloarylofenoli z tlenkami alkilenowymi lub alki-

lobenzosulfoniany metali alkalicznych; wodę jako środek spieniający w ilości 0,1 — 1,0 % wagowo, a reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 30—80° C, **znamienny tym**, że mieszanina poliolowa zawiera żywicę cykloheksanonowoformaldehydową, o masie molowej 148 — 950, w ilości 2 — 23% wagowych w stosunku do mieszaniny poliolowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha jak 1,4-butylenowy i/lub aminoalkohol trójetyłowy i/lub mocznik oraz jego pochodne, w ilości 0,5 — 12% wagowych.