

2

Eg. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRLO P I S P A T E N T O W Y
PATENTU TYMCZASOWEGO

70 051

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____Kl. 39b⁵, 22/04

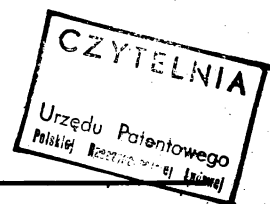
Zgłoszono: 22.12.1974 (P. 145 202)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 22/04

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1974

Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Ignacy Demiańczuk, Wiesław Kalinowski,
Mieczysław KowalskiUprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego
(Polska)

Sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów elastomerów uretanowych, charakteryzujących się dużymi własnościami elastycznymi, nadających się szczególnie do pokrywania elastycznych materiałów powłokami nieusztynniającymi.

Obecnie najbardziej elastyczne powłoki poliuretanowe na tkaniny otrzymuje się przez wprowadzanie do apretur powlekających dodatków żywic akrylowych i pochodnych kwasów tłuszczowych. Dodatki te poprawiają znacznie elastyczność powłok. Stwierdzono jednak, że apretury te poza cechami dodatnimi mają również pewne cechy ujemne. Dodawanie żywic akrylowych wprowadzanych do apretur wymaga długiego mieszania. Poza tym gotowa apretura po pewnym okresie czasu rozdziela się. Część jej składników ma wtedy skłonność do przenikania na drugą stronę powlekanych tkanin, co powoduje usztynwienie wtórne powleczonych tkanin. Zmniejsza się przez to efekt elastyczności nadany przez wprowadzenie żywic akrylowych. Fakt ten powoduje także sklejanie tkanin w czasie procesu powlekania.

Sposób według wynalazku eliminuje wymienione niedogodności. Stwierdzono, że dodanie żywic akrylowych w ściśle określonym etapie procesu wytwarzania elastomerów pozwala otrzymać produkt nie rozdzielający się nawet po długim okresie magazynowania. Stwierdzono poza tym, że dodawanie żywic akrylowych w czasie procesu pozwala na uzyskanie lepszej elastyczności powłok, niż przy dodawaniu tych żywic bezpośrednio przy przygotowywaniu apretur. Fakt ten pozwala na znaczne zmniejszenie dodatków żywic akrylowych dla uzyskania dostatecznej elastyczności powłok, unika się przez to obniżenia wytrzymałości powłok na tarcie i na działanie rozpuszczalników.

Sposób według wynalazku polega na wkomponowaniu w elastomer w trakcie procesu technologicznego związków poliakrylowych, oraz wbudowaniu w cząstkę tegoż elastomeru etoksylogowanych pochodnych kwasów tłuszczowych, i ewentualnie w mieszaniu żywic silikonowych, przy czym proces prowadzony jest w trzech etapach. W I etapie, który prowadzi się w dwóch fazach poliestry zakończone grupami wodorotlenowymi, przereagowuje się z dwuizocyjanianami. W pierwszej fazie tego etapu reakcję poliestrów z dwuizocyjanianem prowadzi się z niedomiarem grup izocyjanianowych. Stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych wynosi najkorzystniej

0,8–0,9:1. W drugiej fazie reakcję prowadzi się z nadmiarem dwuizocyjanianu przy czym najkorzystniejszym stosunkiem grup izocyjanianowych do wodorotlenowych jest 1,1–2 : 1. W II etapie procesu dodaje się odpowiednią ilość żywicy akrylowej, etoksyłowanej pochodnej kwasu tłuszczowego i ewentualnie polimetylosiloksanu. W etapie III w celu dalszego przedłużenia cząsteczki dodaje się niskocząsteczkowy glikol. Produkt rozpuszcza się w octanie etylu lub w innym organicznym rozpuszczalniku do uzyskaniażądanego stężenia.

Układ wymienionych komponentów tj. akrylanów, etoksyłowanych pochodnych kwasów tłuszczowych i ewentualnie polimetylofenylosiloksanu jest układem współdziałającym i wzajemnie wzmacniającym swe działanie, wobec elastomeru poliuretanowego, tak, że w danym przypadku można mówić o synergizmie działania. Odnosi się to zarówno do działania uelastyczniającego jak i stabilizującego, oraz działania antyadhezyjnego bardzo korzystnego w przypadku impregnowania tkanin metodą powlekania.

Przykład I. 100 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej 60 miesza się w kolbie ze 150 g benzenu, ogrzewa do temperatury wrzenia benzenu i oddestylowuje 50 g benzenu dla odwodnienia poliestru. Następnie dodaje się 14 g tolilendwuizocyjanianu, ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze około 85°C przy ciągłym mieszaniu i wprowadza 5 g żywicy akrylowej, powstałej z polimeryzacji 85 części wagowych akrylanu butylu z 5 częściami wagowymi kwasu akrylowego i z 10 częściami wagowymi akrylonitrylu, rozpuszczonej w 10 g acetonu. Dodaje się następnie 0,1 g produktu etoksyłowania 1 mola kwasu stearylowego 7 molami tlenu etylenu. Całość ogrzewa się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 85°C i dodaje następnie 1,6 g glikolu 1,4-butylenowego, ogrzewając mieszaninę w ciągu następnych 2 godzin, po czym produkt reakcji oziębia się do temperatury 50°C dodaje 120 g octanu etylu, miesza bez dalszego ogrzewania w ciągu 15 minut. Otrzymuje się 350 g 30% roztworu elastomeru poliuretanowego.

Przykład II. 100 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej 60 i 100 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 wprowadza się do kolby o pojemności 750 ml. Do kolby tej dodaje się następnie 300 g benzenu. Całość ogrzewa się do temperatury 85°C i pod próżnią oddestylowuje 100 g benzenu dla odwodnienia poliestrów. Następnie dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynowego, 26 g 4,4-dwuizocyjanianu dwufenylometanu, ogrzewa w ciągu 45 minut w temperaturze 85°C, ciągle mieszając zawartość kolby. Po tym czasie dodaje się 15 g produktu polimeryzacji 50 części wagowych akrylanu butylu, 40 części wagowych maślanu butylu i 10 części wagowych kwasu maleinowego, równocześnie dodaje się 1,5 g etoksyłowanego kwasu olejowego (- 5 moli tlenu etylenu na 1 mol kwasu olejowego) i ogrzewa się w ciągu 15 minut w temperaturze 85°C. Dodaje się 6 g polimeru metylofenylosiloksanu, o lepkości wynoszącej w temperaturze 50°C 600 cP, i ogrzewa w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 85°C. Następnie dodaje się 4,5 g glikolu dwuetylenowego, ogrzewa w wymienionej wyżej temperaturze w ciągu 2 godzin, oziębia do temperatury 50°C, dodaje 100 g octanu etylu i 50 g acetonu i miesza w ciągu 15 minut. Otrzymuje się 600 g 42% roztworu elastomeru poliuretanowego.

Przykład III. 75 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej 60, 75 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,2-propylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 1900 i liczbie wodorotlenowej 55, wprowadza się do kolby o pojemności 500 ml, dodaje 225 g benzenu i ogrzewa do temperatury 85°C, oddestylowując 75 g benzenu dla odwodnienia poliestrów. Następnie dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynowego i wprowadza 13,6 g sześciometylenodwuizocyjanianu, ogrzewając w ciągu 1 godziny w temperaturze 85°C, przy ciągłym mieszaniu. Dodaje się następnie 6 g polimeru akrylenu butylu rozpuszczonego w 12 g acetonu oraz 0,4 g produktu reakcji 18 moli tlenu etylenu z 1 molem kwasu palmitynowego. Całość ogrzewa się w temperaturze 85°C w ciągu 45 minut, przy ciągłym mieszaniu. Dodaje następnie 3 g glikolu 1,2-propylenowego, ogrzewa w ciągu następnych 2 godzin w podanej wyżej temperaturze, po czym zawartość kolby oziębia się do temperatury 50°C, wprowadza 150 g octanu etylu i miesza bez ogrzewania w ciągu 15 minut. Otrzymuje się 480 g 42% roztworu elastomeru poliuretanowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych w reakcji poliestrów kwasu adypinowego i glikoli z dwuizocyjanianami organicznymi, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w trzech etapach, przy czym w pierwszej fazie I etapu reakcję między poliestrami i dwuizocyjanianami prowadzi się z niedmiarem

izocyjanianu zachowując stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych najkorzystniej 0,8–0,9 : 1, w drugiej fazie I etapu reakcji prowadzi się w nadmiarze izocyjanianu zachowując stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych najkorzystniej 1,2–2 : 1, w II etapie dodaje się polimery akrylowe i etoksyłowane pochodne kwasów tłuszczowych, przy czym reakcję prowadzi się w nadmiarze grup izocyjanianowych natomiast w III etapie celem dalszego przedłużenia cząsteczki dodaje się niskocząsteczkowe glikole.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w II etapie procesu dodaje się polimetylofenylosiloksanu.