

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99 466

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.06.75 (P. 181189)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.².

C08G 18/08

CZYTELNIA

Opis Patentowy
Zgłoszony w Urzędzie Patentowym

Twórcy wynalazku: Bogumiła Masiulanis, Aleksander Kwiatkowski, Aleksy Potocki

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska,
Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania termoplastycznych tworzyw poliuretanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania termoplastycznych tworzyw poliuretanowych.

W znanych dotychczas sposobach jako substraty wykorzystuje się związki dwufunkcyjne w postaci polidio-
li i dwuizocyjanianów organicznych, dioli i/lub dwuamin. Produkt reakcji musi być przechowywany w warun-
kach zabezpieczających przed dostępem wilgoci. I tak np. sposób znany z opisu patentowego RFN nr 1272537
polega na tym, że do bezwodnej mieszaniny polioli, złożonej z 3 do 6 składników z grupami wodorotlenowymi,
z których jeden stanowi dwubutylokrezol w ilości 0,06% wag., dodaje się dwuizocyjanian toluilenu lub jego
mieszaninę z 4,4'-dwiuizocyjanianem dwufenylometanu, po czym ogrzewa 30–70 minut w temperaturze
128–145°C. Otrzymaną masę wylewa się na blachę aluminiową i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej
rozdrabnia, po czym wygrzewa w atmosferze azotu przez kilkanaście godzin w temperaturze 110–140°C.

Inny sposób, znany z opisu patentowego USA nr 3310533 polega na mieszaniu substratów aż do osiągnię-
cia wysokiej lepkości równej 15 do 50 tys. centipoisów, po czym chłodzi się, rozkrusza zestalony półprodukt,
a następnie wygrzewa w temperaturze 65°C. W powyższym patencie zaleca się użycie dodatku 0,1 do 20%
molowych związków mających więcej niż 2 atomy reaktywnego wodoru.

Sposób znany z opisu patentowego USA nr 3233025 polega natomiast na mieszaniu organicznych dwuizo-
cyjanianów, poliestroglikoli i alkoholi dwuwodorotlenowych w wytłaczarce aż do czasu wytworzenia polimeru
termoplastycznego o t.t. od 60 do 250°C. Produkt z wytłaczarki przenosi się następnie na taśmę, gdzie następuje
zahamowanie dalszych reakcji z grupami –NCO.

Niedogodnością opisanych sposobów jest konieczność przerywania procesu, bądź też rozdzielania czynno-
ści chemicznych czynnościami mechanicznymi, to jest rozdrabnianiem produktu przed poddaniem go wygrzewa-
niu. Poza tym, wadą znanych sposobów jest stosowanie niektórych substratów w bardzo małych ilościach,
zwłaszcza przy mniejszych wsadach reaktora, ponieważ nawet nieznaczna niedokładność w naważaniu może
wywołać wyraźne zmiany własności produktu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania termoplastycznych polimerów poliuretanowych, pozbawionego opisanych wyżej niedogodności.

Sposób otrzymywania termoplastycznych tworzyw poliuretanowych polegający na reakcji poliestroglikoli i/lub polieteroglikoli z dwuizocyjanianami w obecności przedłużaczy łańcucha w postaci glikoli, przy czym ogólny stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych wynosi 1,0 do 1,1, zwłaszcza 1,03 do 1,1, a stosunek grup wodorotlenowych dioli niskocząsteczkowych do grup wodorotlenowych poliestro- lub polieterodioli wynosi 1,5 do 7, korzystnie 1,75–5, według wynalazku charakteryzuje się tym, że substraty, każdy w ilości większej niż 5% wagowych całości ogrzewa się do temperatury 60–140°C, po czym miesza ze sobą, nie dłużej niż 5 minut od dodania ostatniego składnika, wylewa na tace lub taśmy transportera tak, by warstwa polimeru nie była grubsza niż 20 mm i wygrzewa w temperaturze 80–150°C w czasie nie dłuższym od 60 minut, a następnie chłodzi się do temperatury 65°C lub niżej i rozdrabnia, a uzyskany produkt termoplastyczny przetwarza się znanymi sposobami.

W zależności od rodzaju zastosowanych reagentów i żądanych własności produktu syntezę prowadzi się jednostopniowo, mieszając poliestroglikole i/lub polieterodirole z glikolami, a następnie dodając dwuizocyjaniany lub dwustopniowo, mieszając poliestroglikole i/lub polieterodirole z dwuizocyjanianami, a następnie dodając glikole. Ilustrują to podane niżej przykłady.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na otrzymaniu tworzywa termoplastycznego, które może być wielokrotnie przetwarzane oraz na jednolitości ciągu produkcyjnego, łączącego etapy chemiczne. Ponadto opisany sposób można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły, otrzymując tworzywa o szerokim zakresie własności fizyko mechanicznych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 1000 g bezwodnego poliadypinianu etylenu o c. cz. około 2000, $L_{OH} = 56,5$, $L_{KW} = 0,8$, umieszcza się w reaktorze i ogrzewa do temperatury 100°C, po czym miesza się go z 90 g 1,4-butandiolu, ogrzanego do temperatury 60°C. Następnie dodaje się 412,5 g 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 60°C. Całość miesza się jeszcze przez 1 minutę, po czym masę wylewa na aluminiowe tace pokryte antyadhezyjną pastą silikonową tak, by warstwa poliuretanu nie była grubsza niż 20 mm i wygrzewa w temperaturze 110°C przez 30 minut. Następnie masę studzi się w atmosferze suchego powietrza do około 40°C, wstępnie rozcina na płytki o wymiarach 50x50 mm, po czym granuluje w młynie nożowym. Otrzymany poliuretan termoplastyczny charakteryzuje się twardością około 80° Sh A, dobrą elastycznością, odpornością na ścieranie i działanie rozpuszczalników organicznych pochodzenia naftowego, a jego wytrzymałość na rozciąganie wynosi 250–300 kg/cm².

Przykład II. 100 cz.wag. e-polikaprolaktonu oc. cz. około 2000, $L_{OH} = 56$, $L_{KW} = 0,3$ ogrzanego do temperatury 110°C, 15, 75 cz. wag. 1,4-butandiolu ogrzanego do temperatury 60°C i 61,9 cz.wag. 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu ogrzanego do temperatury 60°C miesza się w głowicy aparatu dozująco-mieszącego, po czym wylewa się na tace w warstwy o grubości nie przekraczającej 20 mm i wygrzewa oraz schładza i granuluje jak w przykładzie I. Otrzymany poliuretan termoplastyczny ma wytrzymałość na rozciąganie około 400 kg/cm², wysoką odporność na rozdzielanie, ścieranie i działanie rozpuszczalników, a jego twardość wynosi 92° Sh A.

Przykład III. Do 800 g polieterodioli o ciężarze cząsteczkowym około 2000, otrzymanego z tlenku propylenu i ogrzanego w reaktorze do temperatury 100°C dodaje się 660 g 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu ogrzanego do temperatury 60°C. Mieszanie podgrzewa się do 130°C, miesza przez 30 minut, po czym chłodzi do 100°C i dodaje 180 g 1,4-butandiolu ogrzanego do temperatury 60°C. Całość miesza się przez 1,5 do 2 minut, po czym żelującą mieszaninę wylewa na tace i wygrzewa w warstwach o grubości do 20 mm przez 30 minut w temperaturze 110°C, po czym schładza i rozdrabnia jak w przykładzie I. Otrzymany poliuretan termoplastyczny o twardości około 93° Sh A, charakteryzuje się dużą elastycznością i odpornością na hydrolityczne działanie wody.

Przykład IV. Do 250 g poliadypinianu etylenu o c. cz. około 2000, $L_{OH} = 56$, $L_{KW} = 0,8$ umieszczonego w reaktorze i ogrzanego do 85°C dodaje się kolejno 96 g dwuizocyjanianu toluilenu o temperaturze pokojowej oraz 50 g 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu ogrzanego do temperatury 80°C. Po zakończeniu burzliwej reakcji dodaje się dalsze 87,5 g 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 80°C i po dokładnym wymieszaniu w czasie 1,5–2 minut dodaje się 67,5 g 1,4 butandiolu. Całość miesza się przez 3 minuty, po czym wylewa na tace w warstwy o grubości nie większej od 20 mm i wygrzewa przez 30 minut w temperaturze 125°C, po czym chłodzi i rozdrabnia jak w przykładzie I. Otrzymany produkt termoplastyczny posiada twardość 62° Sh A, wytrzymałość na rozciąganie 300–350 kg/cm², dużą odporność na ścieranie i działanie rozpuszczalników pochodzenia naftowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania termoplastycznych tworzyw poliuretanowych, polegający na reakcji poliestroglikoli i/lub polieterodiolu z dwuizocyjanianami w obecności przedłużaczy łańcucha w postaci glikoli, przy czym ogólny stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych wynosi od 1,0 do 1,1, zwłaszcza 1,03 do 1,1, a stosunek grup wodorotlenowych dioli niskocząsteczkowych do grup wodorotlenowych poliestro- lub polieterodiolu wynosi 1,4 do 7, korzystnie 1,75–5, z n a m i e n n y t y m, że substraty, każdy w ilości większej niż 5% wagowych całości ogrzewa się do temperatury 60–140°C, po czym miesza ze sobą nie dłużej niż 5 minut od dodania ostatniego składnika, wylewa na tace lub taśmy transportera tak, by warstwa polimeru nie była grubsza niż 20 mm i wygrzewa w temperaturze 80–150°C w czasie nie dłuższym od 60 minut, po czym chłodzi się do temperatury 65°C lub niżej, rozdrabnia, a uzyskany produkt termoplastyczny przetwarza się znanymi sposobami.