

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 087

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b¹ 22/04

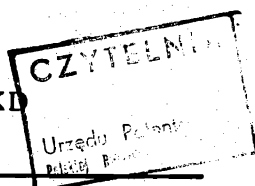
Zgłoszono: 07.XII.1968 (P 130 480)

Pierwszeństwo:

MKP C08g 22/04

Opublikowano: 15.VIII.1973

UKD



Współtwórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Ignacy Demiańczuk, Mieczysław Kowalski,
Władysław Skwarcz

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elastomerów uretanowych o wysokich elastycznościach

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomerów uretanowych odznaczających się dużą elastycznością, dużym ciężarem cząsteczkowym, dużą lepkością oraz dużymi wytrzymałościami mechanicznymi.

Znane sposoby wytwarzania elastomerów uretanowych z poliestrów lub polieterów posiadających grupy wodorotlenowe w cząsteczce przez reakcję z organicznymi dwuizocyjanianami są jednoetapowe lub dwuetapowe. Dwuetapowa metoda otrzymywania tych elastomerów polega na tym, że w pierwszym etapie poliestry lub polieter reagują z nadmiarem stochiometrycznym dwuizocyjanianów, a następnie w drugim etapie otrzymany prepolimer uretanowy, zakończony grupami izocyjanianowymi, reaguje ze związkami o niskim ciężarze cząsteczkowym, posiadającymi w cząsteczce dwie grupy wodorotlenowe. Przez przedłużanie cząsteczki prepolimeru w drugim etapie, otrzymuje się elastomer o dość dużym ciężarze cząsteczkowym i dużej elastyczności. Sposób ten pozwala na osiągnięcie dość dużych cząsteczek o średnich ciężarach cząsteczkowych 120 000 - 150 000. W metodzie jednoetapowej uzyskuje się najczęściej ciężary cząsteczkowe rzędu 40000 - 60000. Taka wielkość cząsteczek nie zapewnia jednak wysokiej elastyczności, oraz dużej lepkości roztworów uzyskiwanych z tych elastomerów. Wymienione własności elastomerów uretanowych są wymagane przy wykorzystywaniu ich na przykład w nowoczesnych metodach uszlachetniania tkanin, powlekania, sklejanie itp.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastomerów uretanowych, które charakteryzują się dużą wielkością cząsteczki, dużą lepkością roztworów i dużą wytrzymałością mechaniczną.

2

Sposób według wynalazku polega na czteroetapowym prowadzeniu procesu. Etap I polega na reakcji poliestrów lub polieterów posiadających w cząsteczce dwie grupy wodorotlenowe z organicznymi dwuizocyjanianami, przy czym reakcja tego etapu prowadzona jest ze stochiometrycznym nadmiarem izocyjanianu. Wyjściowymi komponentami reakcji są poliestry lub polieter liniowe o ciężarze cząsteczkowym 600 do 4000, najkorzystniej 1000 do 2500. Stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych winien być mniejszy od 1, a najkorzystniej winien wynosić 0,6 do 0,8. Liniowy produkt tego etapu poddawany jest następnie w etapie II reakcji z dwuizocyjanianem. Reakcja prowadzona jest ze stochiometrycznym nadmiarem izocyjanianu, takim by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych był większy od 1 przy czym najkorzystniejszym stosunkiem jest 1,2 do 1,5. W etapie III produkt reakcji etapu II zakończony grupami izocyjanianowymi, poddaje się reakcji ze związkami posiadającymi w cząsteczce dwie lub trzy grupy z czynnym wodorem, to znaczy posiadającymi grupy wodorotlenowe, aminowe, iminowe lub karboksylowe takimi jak glikole, trójalkohole, dwuaminy lub trójaminy, iminy, kwasy dwukarboksylowe, poliestry lub polieter z dwiema lub trzema grupami wodorotlenowymi w cząsteczce, aminoalkohole, karboksyalkohole, aminokwasy. Reakcję etapu III prowadzi się w nadmiarze izocyjanianu, tzn. przy stosunku grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem większym od 1, przy czym najkorzystniej reakcja ta przebiega przy stosunku grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem w granicach 1,1 do 1,3. Reakcję tego etapu można prowadzić tak, by otrzymany produkt był częściowo usieciowany lub liniowy.

Zróźnicowanie budowy przestrzennej cząsteczki produktu tego etapu osiada się przez dodawanie albo samych związków dwufunkcyjnych tj. dwuamin, glikoli, aminoalkoholi itp. (w tym przypadku otrzymuje się produkt liniowy) lub dla otrzymania produktu rozgałęzionego dodaje się mieszaninę związków dwu- i trójfunkcyjnych, np. glikoli i gliceryny, dwuamin i heksantriolu, itp. Mieszaniny tych związków można dodawać jednocześnie, uprzednio je mieszając, lub oddzielnie, najpierw jedną grupę na przykład dwufunkcyjną, a potem trójfunkcyjną, lub odwrotnie. Związkami dwu lub trójfunkcyjnymi stosowanymi w etapie III winny być związki o ciężarze cząsteczkowym 50 do 2500, a korzystnie o ciężarze cząsteczkowym 50 do 600.

Produkt ten w IV etapie reaguje ze związkami posiadającymi dwie lub trzy grupy z czynnym wodorem w cząsteczce, takimi jak stosowane w etapie III. Reakcję tą prowadzi się z niedomiarem grup izocyjanianowych, to znaczy przy stosunku grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem mniejszym od 1. Korzystnie jest dla własności gotowego produktu utrzymać końcowy stosunek tych grup w granicach 0,85 do 0,98. Opisane reakcje prowadzi się w suchej masie tj. w stopie lub w takich rozpuszczalnikach jak benzen, toluen, chlorobenzen, ksylen. Proces prowadzi się w ten sposób, że część etapu prowadzi się w stopie, a pozostałe etapy w roztworze. Proces prowadzi się w temperaturach wyższych w zakresie 70°–120°C. Dla przyspieszenia reakcji całego procesu lub dowolnego etapu stosuje się katalizatory cynoorganiczne związki lub III-rzędowe aminy lub oba czynniki wspólnie.

Jako wyjściowe komponenty stosuje się poliestry lub polieter o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi o ciężarze cząsteczkowym od 600 do 4000 na przykład poliester kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, poliester kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, polieter, glikol polietylenowy lub polipropylenowy. Komponentami izocyjanianowymi są dwuizocyjaniany organiczne, a szczególnie przydatne są 2,4-tolilendwuiizocyjanian lub mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-tolilendwuiizocyjanianu, 1,5-naftalendwuiizocyjanian, 4,4'-dwiizocyjanianodwufenylometan lub jego pochodne, dwufenylodwuiizocyjanian, sześciometyleno-1,6-dwiizocyjanian. Komponentami przedłużającymi łańcuch cząsteczki w III i IV etapie procesu mogą być związki dwufunkcyjne posiadające dwie grupy z czynnym wodorem, a więc grupy wodorotlenowe, aminowe, iminowe, karboksylowe, na przykład glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol czteroetylenowy, poliestry zakończone grupami wodorotlenowymi o ciężarze cząsteczkowym 1500–2500 na podstawie kwasu adypinowego i glikolu etylenowego lub dwuetylenowego, polieter zakończony grupami wodorotlenowymi o ciężarze cząsteczkowym 200–2500 np. glikol polietylenowy, glikol polipropylenowy. Do wymienionego celu stosowane mogą być także dwuaminy, aminoalkohole, kwasy dwukarboksylowe, karboksylalkohole, aminokwasy. Czynnikiem rozgałęziającym i częściowo sieciującym w etapie III lub IV – są związki z trzema grupami i czynnym wodorem w cząsteczce, np. trójalkohole – gliceryna, trójmetylopropan, heksantriol, poliestry rozgałęzione na podstawie kwasu adypinowego, glikoli i trioli, trójaminy, polieter rozgałęziony o trzech grupach wodorotlenowych w cząsteczce i związki posiadające zarówno grupy aminowe jak i wodorotlenowe łącznie trzy grupy w cząsteczce. Opisany sposób prowadzenia procesu pozwala regulować wielkość, budowę przestrzenną cząsteczki oraz stopień jej wstępnego usieciowania, co najważniejsze pozwala w pewnych granicach regulować ilość grup wodorotlenowych,

a tym samym stopień ostatecznego usieciowania w procesach aplikacji. Ponieważ wymienione czynniki decydują o własnościach otrzymanego poliuretanu, omawiany sposób prowadzenia reakcji pozwala regulować własności produktu, takie jak wytrzymałość mechaniczną, odporność, elastyczność spoiny lub powłoki. Czteroetapowe prowadzenie procesu i częściowe usieciowanie produktu pozwala uzyskać elastomery o bardzo dużej cząsteczce. Ciężary cząsteczkowe elastomerów otrzymanych metodą według wynalazku wynoszą około 200000. W czterech etapach procesu prowadzonego w opisanych warunkach, cząsteczki poliuretanu są czterokrotnie przedłużone, przy czym przedłużenie to jest wymuszone warunkami syntezy. Sposób prowadzenia procesu ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 100 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i liczbie wodorotlenowej około 60, liczbie kwasowej mniejszej od 2 (A) oraz 150 g benzenu wprowadza się do kolby reakcyjnej i ogrzewa do temperatury wrzenia benzenu oddestylowując dla odwodnienia 50 g benzenu. Następnie dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza powoli 7,2 g toliilendwuiizocyjanianu, 100% (mieszaniny izomerów 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6) (B) oraz 15 g benzenu. Całość ogrzewa się w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną utrzymując temperaturę 75–85°C. Po 2 godzinach wprowadza się jednorazowo 3,3 g toliilendwuiizocyjanianu i ogrzewa w ciągu dalszych 3 godzin w temperaturze 75–85°C. Następnie dodaje się 0,3 g glikolu propylenowego ogrzewając w ciągu dalszych 4 godzin w tej samej temperaturze, po czym dodaje mieszaniny 0,2 g heksantriolu i 0,8 g glikolu propylenowego ogrzewając w ciągu dalszych 3 godzin, po czym produkt reakcji oziębia się do 60°C i rozcieńcza 60 g octanu etylu. Otrzymuje się około 285 g 41% roztworu, o średnim ciężarze cząsteczkowym łańcucha rozgałęzionego 220000.

Przykład II. 40 g poliestru z kwasu adypinowego jak w przykładzie I (A), 60 g glikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 1500 wprowadza się do kolby reakcyjnej ogrzewa do temperatury 100°C i pod próżnią 25 mm Hg w ciągu 0,5 godziny dla odwodnienia ogrzewa pod ciśnieniem normalnym do 120°C i wprowadza przy ciągłym mieszanii 9,4 g dwuiizocyjanianodwufenylometanu, ogrzewa się w 120°C w ciągu 3 godzin i dodaje 4,4 g 1,5-naftalendwuiizocyjanianu ogrzewając w ciągu dalszych 5 godzin w temperaturze 120°C. Następnie wprowadza się powoli 60 g benzenu pod chłodnicą oziębiając stopniowo zawartość kolby do 80°C. Następnie dodaje się 0,4 g dwulaurynianu dwubutylocyny i 0,2 g N-metylo, N-dwuetyloaminy i 16 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 600. Całość ogrzewa się w temperaturze 85°C w ciągu 4 godzin i dodaje jednorazowo w tej temperaturze mieszaninę 6,4 g gliceryny i 23 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40. Zawartość kolby ogrzewa się w ciągu 4 godzin w temperaturze 85°C, następnie oziębia do 60°C i wprowadza 70 g octanu etylu i 20 g acetonu. Otrzymuje się około 310 g 55% roztworu elastomeru o rozgałęzionym łańcuchu, o średnim ciężarze cząsteczkowym 250000.

Przykład III. 100 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2500 odwadnia się w ciągu 0,5 godziny pod próżnią 25 mm Hg w temperaturze 100°C, następnie ogrzewa się do 120°C, wprowadza 4,5 g sześciometylenodwuiizocyjanianu, ogrzewa w ciągu 3 godzin, dodaje przy ciągłym mieszanii 6,5 g 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu, ogrzewając następnie w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°C, po czym wprowadza się 0,6 g toliilendwuiaminy,

ogrzewając całość w ciągu 3 godzin w tej samej temperaturze. Następnie wprowadza się mieszaninę 0,4 g trójetanolaminy, 1,5 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 200 oraz 0,2 g glikolu czteroetylenowego i 0,3 g naftenianu otowiu. Po dokładnym wymieszaniu całość wylewa się na tacę i ogrzewa w 100°C w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu otrzymany elastomer rozcina się na kawałki i rozpuszcza w 150 g octanu etylu.

Otrzymuje się 390 g 61% roztworu elastomeru częściowo rozgałęzionego o średnim ciężarze cząsteczkowym łańcucha około 220000.

Przykład IV. 20 g glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1500, 20 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000, jak w przykładzie I (A), 15 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej około 40, 45 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1500 odwadnia się przez ogrzewanie w temperaturze 100°C pod próżnią 25 mm Hg, w ciągu 0,5 godziny, dodaje 2,2 g dwuizocyjanianodwufenylometanu ogrzewa w temperaturze 120°C przy stałym mieszanu w ciągu 4 godzin dodaje 0,3 g N-dwumetylocykloheksyloaminy i 0,1 g laurynianu trójbutylowy oraz 18 g tolilenoizocyjanianu jak w przykładzie I (B), ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C, po czym dodaje 30 g chlorobenzenu, 4 g kwasu bursztynowego i ogrzewa w temperaturze 120°C w ciągu 1 godziny, po czym obniża temperaturę do 80°C i dodaje 30 g benzenu, następnie 2,0 g trójetanolaminy i 30 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 200, ogrzewa się w 80°C w ciągu 4 godzin, oziębia do 60°C i dodaje 80 g octanu etylu. Otrzymuje się około 300 g 52% roztworu częściowo rozgałęzionego poliuretanu o średnim ciężarze cząsteczkowym około 230000.

Przykład V. 100 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 – jak w przykładzie I (A) oraz 150 g benzenu wprowadza się do kolby reakcyjnej ogrzewa do temperatury wrzenia benzenu i oddestylowuje dla odwodnienia 50 g benzenu. Następnie dodaje się 0,1 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza 8,8 g tolilenoizocyjanianu 100%, jak w przykładzie I (B), oraz 15 g benzenu. Całość ogrzewa się w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną, utrzymując temperaturę 80–85°C. Po 4 godzinach wprowadza się 3,3 g tolilenoizocyjanianu 100% ogrzewając w ciągu dalszych 4 godzin. Następnie dodaje się 1,25 g glikolu 1,2 propylenowego i ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 80–85°C. Po oziębieniu produktu dodaje się 30 g octanu etylu. Otrzymuje się około 260 g 50% roztworu liniowego elastomeru o średnim ciężarze cząsteczkowym 180000.

Przykład VI. Do 150 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego jak w przykładzie I (A) dodaje się 200 g benzenu i całość odwadnia oddestylowując 50 g benzenu. Następnie dodaje się 0,15 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza 8,30 g 100% tolilenoizocyjanianu

z 11,35 g benzenu jak w przykładzie I (B) ogrzewa się w ciągu 2 godzin i następnie dodaje 8,90 g tolilenoizocyjanianu i 2,10 g sześciometylenodwuiizocyjanianu z 9,0 g benzenu. Całość ogrzewa się w ciągu 3 godzin, po czym dodaje się 40,50 g produktu reakcji tlenku propylenu z gliceryną z 9,50 g benzenu o ciężarze cząsteczkowym około 3000 i liczbie wodorotlenowej około 50, ogrzewa w ciągu 5 godzin i dodaje 2,10 g glikolu propylenowego ogrzewając w ciągu 8 godzin w temperaturze 80–85°C, po czym oziębia się do temperatury 60°C i dodaje 180 g octanu etylu. Otrzymuje się 370 g około 36% roztworu rozgałęzionego elastomeru o średnim ciężarze cząsteczkowym 250000.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomerów uretanowych o wysokich elastycznościach, polegający na reakcji poliestrów lub polieterów z dwuizocyjanianami organicznymi w obecności związków organicznych cyny lub trzeciorzędowych amin jako katalizatorów, prowadzonej w rozpuszczalnikach lub masie, w temperaturach 70°–120° C, znamienne tym, że reakcję prowadzi się w 4 etapach, przy czym w etapie I poddaje się reakcji organiczne dwuizocyjaniany z liniowymi poliestrami lub polieterami posiadającymi dwie grupy wodorotlenowe w cząsteczce, o ciężarze cząsteczkowym 600–4000, najkorzystniej 1000 do 2500, stosując taką ilość dwuizocyjanianu by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych był mniejszy od 1, korzystnie 0,6 do 0,8, w etapie II poddaje się reakcji produkt etapu I z organicznymi dwuizocyjanianami użytymi w takiej ilości, by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych obu etapów był większy od 1, korzystnie 1,2 do 1,5, w etapie III poddaje się reakcji produkt otrzymany w etapie II, zakończony grupami izocyjanianowymi, ze związkami zawierającymi dwie lub trzy grupy z czynnym wodorem w cząsteczce takimi jak glikole, trójalkohole, dwuaminy, trójaminy, kwasy dwukarboksylowe, aminoalkohole, aminokwasy, poliestry i polieter liniowe lub rozgałęzione o dwu lub trzech grupach wodorotlenowych, o ciężarze cząsteczkowym 50 do 2500 korzystnie 50 do 600, użytymi w takiej ilości, by stosunek grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem po trzech etapach był większy od 1, korzystnie 1,1 do 1,3 w etapie IV produkt etapu III reaguje ze związkami posiadającymi dwie lub trzy grupy z czynnym wodorem, takimi jak stosowane w etapie III, użytymi w takiej ilości, by stosunek grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem był po 4 etapach równy 1 lub mniejszy od 1.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że w etapie III lub IV produkt etapu II lub III poddaje się reakcji z mieszaniną związków, zawierających dwie lub trzy grupy z czynnym wodorem w ten sposób, że dodaje się oddzielnie związki posiadające dwie i oddzielnie posiadające trzy grupy z czynnym wodorem lub wprowadza się mieszaninę tych związków.