



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.12.74 (P. 176866)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C08g 22/10

Int. Cl.² C08G 18/42

Twórcy wynalazku: Wiesław Dzierża, Ryszard Mieczkowski,
Alina Ulińska

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń
(Polska)

Sposób wytwarzania elastomeru poliuretanowego o podwyższonych własnościach mechanicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomeru poliuretanowego o podwyższonych własnościach mechanicznych przez utworzenie w nim dodatkowych wiązań sieciujących za pomocą znanych substancji wulkanizujących.

Znany jest z japońskiego opisu patentowego nr 6615316 sposób wytwarzania poliuretanu polegający na modyfikacji poliuretanu o podwójnych wiązaniach substancją wulkanizującą tworzącą dodatkowe wiązania sieciujące.

Poliuretan wytwarza się dwustopniowo. W pierwszym etapie poddaje się reakcji polimaleinianu dwuetylenowy z dwuizocyjanianem 2,4-tolilenu w temperaturze 100°C w atmosferze azotu. Otrzymaną w tych warunkach żywicę poddaje się następnie reakcji ze styrenem w obecności nadtlenu organicznego i katalizatora, ogrzewając mieszaninę w formach w temperaturze 100°C w ciągu 20 minut. Tak otrzymany poliuretan posiada wytrzymałość na rozciąganie 300 kG/cm² i udarność 3,9 kGcm/cm², nie wykazując w temperaturze pokojowej własności elastycznych.

Z uwagi na niezadowalające własności mechaniczne poliuretan ma ograniczone możliwości zastosowania. Poza tym otrzymanie jego jest kosztowne ze względu na stosowanie jako substratu drogiego polimaleinianu dwuetylenowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastomeru poliuretanowego o dobrych własnościach mechanicznych oraz zastąpienie w

2

znacznym stopniu drogiego polimaleinianu dwuetylenowego poliadiypinianem etylenowym.

Stwierdzono, że elastomer poliuretanowy o dobrych własnościach mechanicznych można wytworzyć w procesie poliaddycji dwuizocyjanianu 4,4'-dwufenylometanu lub dwuizocyjanianu 2,4-tolilenu z mieszaniną poliestrów — poliadiypinianu etylenowego i polimaleinianu etylenowego oraz glikolu propylenowego w obecności substancji sieciujących, zdolnych do tworzenia dodatkowych wiązań poprzecznych na blokach oligoestrów nienasyconych wchodzących w skład łańcucha poliuretanowego, najkorzystniej w postaci nadtlenu organicznego lub siarki w obecności przyspieszaczy i aktywatorów. Reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze 60—120°C aż do uzyskania elastomeru, po czym otrzymany elastomer poddaje się wulkanizacji w temperaturze 100—200°C.

Otrzymany elastomer poliuretanowy posiada budowę blokową i składa się z segmentów poliestrowych powiązanych ze sobą poprzez reszty dwuizocyjanianu z wytworzeniem wiązań uretanowych. Poprzeczne wiązania alofaniałowe pomiędzy łańcuchami poliuretanowymi utworzone są przez stochiometryczny nadmiar dwuizocyjanianu, natomiast dodatkowe wiązania poprzeczne utworzone są na podwójnych wiązaniach segmentów poliestrów nienasyconych dzięki zastosowaniu substancji wulkanizujących.

Własności mechaniczne elastomeru poliuretano-

wego według wynalazku zależą od stosunków molowych użytych komponentów i mogą być zmieniane w szerokim zakresie. Najlepsze własności uzyskuje się przy stosunku molowym poliadypinianu etylenowego, polimaleinianu etylenowego, glikolu propylenowego oraz dwuizocyjanianu odpowiednio 5 : 1 : 5 : 12,1.

Sposób według wynalazku, objaśniają bliżej przykłady jego wykonania.

Przykład I. Do reaktora wyposażonego w mieszadło i termometr wprowadza się 100 g poliadypinianu etylenowego o masie cząsteczkowej 2000 i 10 g polimaleinianu etylenowego o masie cząsteczkowej 1000. Mieszaninę tę topi się w temperaturze 70°C, po czym dodaje się 0,15 g naftianu kobaltu i 4,5 g nadtlenku dwukumylu i odgazowuje się pod ciśnieniem 5 mmHg w temperaturze 80°C aż do całkowitego zaniku pęcherzy. Następnie dodaje się 3,8 g glikolu propylenowego i 30,25 g 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu lub 21,05 g dwuizocyjanianu 2,4-tolilenu, dokładnie mieszając po wprowadzeniu każdego z komponentów. Otrzymaną mieszaninę zalewa się w formy i poddaje procesowi poliaddycji w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 5 mmHg przez okres około 10 godzin. Wytworzony elastomer poddaje się następnie procesowi wulkanizacji przez ogrzewanie w temperaturze 150°C w ciągu 2 godzin.

Gotowy elastomer poliuretanowy otrzymany według przykładu posiada następujące własności mechaniczne:

- wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm² — 415
- wydłużenie maksymalne w procentach — 790
- wydłużenie trwałe w procentach — 2,5
- twardość w skali A według Shore'a — 73

Przykład II. Elastomer poliuretanowy otrzymuje się postępując zgodnie ze wskazaniami podanymi w przykładzie 1, z tą różnicą, że zamiast nadtlenku dwukumylu dodaje się: 3 g siarki, 4,5 g dwusiarczku czterometylotioramu, 1,5 g chlorku cynku.

Otrzymany według przykładu elastomer poliuretanowy charakteryzuje się następującymi własnościami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm² — 420
- wydłużenie maksymalne w procentach — 770
- wydłużenie trwałe w procentach — 3,5
- twardość w skali A według Shore'a — 75

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomeru poliuretanowego o podwyższonych własnościach mechanicznych, **znamienny tym**, że dwuizocyjanian 4,4'-dwufenylometanu lub dwuizocyjanian 2,4-tolilenu poddaje się reakcji poliaddycji z mieszaniną poliestrów; poliadypinianu etylenowego, polimaleinianu etylenowego oraz glikolu propylenowego w obecności substancji sieciujących zdolnych do tworzenia dodatkowych wiązań na blokach oligoestrów nienasyconych wchodzących w skład łańcucha poliuretanowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze 60—120°C aż do uzyskania elastomeru, po czym otrzymany poliuretan poddaje się wulkanizacji w temperaturze 100—200°C.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako substancje sieciujące stosuje się nadtlenki organiczne lub siarkę w obecności przyspieszaczy i aktywatorów.