



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

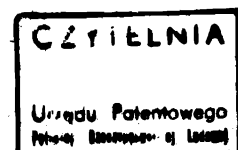
Zgłoszono: 84 12 21 (P. 251232)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 88 08 15

Int. Cl.⁴
C08G 18/32



Twórcy wynalazku: Regina Lisowska, Adolf Balas, Andrzej Gieysztor, Jerzy Kuś, Jerzy Opuchowski, Marek Hamulski, Edward Smarzyński, Andrzej Stelmasik, Bożena Płomińska-Michalak, Zbigniew Leszczyński, Maria Nickel, Ewa Nowacka, Jan Owczarzak, Andrzej Michalak, Tadeusz Paszkiet, Urszula Kalińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych polegają na otrzymaniu quasiprepolimeru przy działaniu diizocyjanianem na przykład 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu na typowe oligomerole na przykład oligo(adypinian etyleny) lub oligo(E-kaprolakton)diol lub oligo(oksypropyleno)diol. Na otrzymany quasiprepolimer posiadający stężenie wolnych grup izocyjanianowych w granicach 18—21% działa się następnie w temperaturze 40—60°C mieszaniną reaktywną polioliową zawierającą w swoim składzie wymienione powyżej oligomerole i przedłużacze łańcuchów z grupy glikoli np. butanodiol-1,4, środki powierzchniowo-czynne z grupy preparatów silikonowych na przykład Silicone L-520 i katalizatory z grupy III rzędowych amin na przykład trójetylenodiaminy oraz/lub połączeń metaloorganicznych na przykład oktenian cyny oraz wodę jako chemiczny środek spieniający. Po wymieszaniu quasiprepolimeru z mieszaniną polioliową, ciekłą mieszaniną reaktywną wylewa się do form stalowych, w których w temperaturze 40—60°C następuje formowanie się elastomerów w czasie 3—5 minut.

Zbliżony do przedmiotowego projektu wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych jest sposób podany w opisie patentowym USA nr 3 523 918, którego istotą jest zastosowanie do

2

wytwarzania elastomerów uretanowych różnych przedłużaczy łańcuchów z grupy diamin na przykład 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometanu, 3,3'-dichlorobenzydyny oraz dużej liczby glikoli na

5 przykład glikolu etylenowego, dietylenowego, glikolu neopentyłowego, tiodietylenowego glikolu, propanodiolu-1,2 i innych. Zbliżony do przedmiotowego sposobu wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych jest podany w opisie patentowym RFN nr 1 685 421, którego istotą jest otrzymywanie mikroporowatych elastomerów uretanowych w zastosowaniu do wytwarzania spo-

10 dów do obuwia, z powszechnie używanych diizocyjanianów na przykład diizocyjanianu tolilenu i oligoeteroli na przykład oligo(oksypropyleno)gli-

15 kolu oraz przy użyciu małych cząstek cząstek przedłużaczy łańcuchów na przykład butanodiolu-1,4-dichlorobenzydyny, dietanoloaminy, katalizatorów na przykład dimetylodilaurynianu cyny i wody ja-

20 ko chemicznego środka spieniającego.

Według wynalazku sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych w reakcji quasiprepolimeru zawierającego 8—24% wolnych grup NCO, otrzymanego z diizocyjanianów na

25 przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i oligoestrolu na przykład oligo(adypinianu etyleny), z mieszaniną polioliową zawierającą wymienione oligomerole, małych cząstek cząstek przedłużaczy łań-

30 cuchów, **środek powierzchniowo czynny** z grupy preparatów silikonowych, wodę i katalizator

z grupy III-rzędowej aminy na przykład trietylenodiaminy i/lub połączeń metaloorganicznych na przykład dilaurynianu dibutylocyny, charakteryzuje się tym, że jako małowartościowy przedłużacz łańcucha stosuje się butyn-2-diol-1,4 z innymi glikolami jak na przykład butanodiol-1,4, w dowolnej proporcji z zachowaniem minimum 2% butyn-2-dioli-1,4, zaś mieszanina poliolowa ma następujący skład: 77,5—80% wagowych oligoestrolu, 7,8—17,5% wagowych małowartościowego przedłużacza łańcucha, 0,4—0,75% wagowych katalizatora, 0,1÷0,5% wagowych środka powierzchniowo czynnego i 0,16÷0,3% wagowych wody, przy czym po wymieszaniu składników w temperaturze 40÷80°C cieklą mieszaninę reaktywną napełnia się formy stalowe ogrzane do temperatury 40÷80°C.

Zaletą sposobu według wynalazku jest obniżenie ilości katalizatora, dzięki zastosowaniu butyn-2-dioli-1,4 jako małowartościowego przedłużacza łańcucha. Uzyskane mikroporowate elastomery uretanowe z udziałem butyn-2-dioli-1,4 posiadają odpowiednie własności gwarantujące ich zastosowanie do produkcji poliuretanowych spodów do obuwia.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej przykłady wykonania.

Przykład I. Do ciekiego oligomeru uretanowego w ilości 100 g otrzymanego z poliadypinianu etylenu i 4,4'-diizocyjanianu difenyloketanu posiadającego stężenie wolnych grup izocyjanianowych wynoszące 21,7% ogrzanego do temperatury 45°C dodaje się 119,7 g mieszaniny poliolowej ogrzanej do temperatury 55°C posiadającej skład: oligo(adypinian etylenu) 100 g, butyn-2-diol-1,4 18 g, woda 0,4 g, trójetanolodwuamina 0,3 g, i polidimetylosiloksan 1 g i po wymieszaniu wlewa się do formy o temperaturze 45°C, w której następuje proces powstawania mikroporowatego elastomeru uretanowego o następujących własnościach mechanicznych:

Wytrzymałość na rozciąganie	9,5 MPa
Wydłużenie wzgl. przy zerwaniu	320%
Twardość °ShA	80
Odporność na ścieranie, mm ³	81
Gęstość pozorna, g/cm ³	0,6
Odporność na powiększenie się rysy podczas wielokrotnego zginania	
>100 Keykli rysa≤10 mm	

Przykład II. 100 g ciekiego oligomeru uretanowego otrzymanego z oligo(adypinianu etylenowo-butylenowego) i 4,4'-diizocyjanianu difenyloketanu o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych 19,7%, ogrzanego do temperatury 40°C, miesza się z 111,2 g mieszaniny poliolowej, ogrzanej do temperatury 45°C, posiadającej następujący skład: oligo(adypinian etylenowo-butylenowy) 100 g, butyn(2)diol(1,4)- 9 g, woda 0,3 g, trietanolodiamina 0,9 g poli(dimetylosiloksan) 1 g. Cieklą mieszaninę

reakcyjną wlewa się do formy ogrzanej do temperatury 45°C otrzymując mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących własnościach:

Wytrzymałość na rozciąganie	5,5 MPa
Wydłużenie wzgl. przy zerwaniu	500%
Twardość ShA	45
Gęstość pozorna g/cm ³	0,45
Odporność na powiększenie się rysy podczas wielokrotnego zginania	
mm/Kcykle>100 Kcykli rysa≤10 mm	

Przykład III. Ciekły oligomer uretanowy w ilości 100 g otrzymany z oligo(adypinianu etylenowego) i 4,4'-diizocyjanianu difenyloketanu o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych 21,3% wag. ogrzewa się do temperatury 40°C i dodaje się 114 g mieszaniny poliolowej ogrzanej do temperatury 45°C o składzie: 100 g oligo(adypinianu etylenowo-butylenowego), 12 butyn(2)-diol-1,4 0,6 g i trietylenodiaminy, 0,4 g wody, 1 g polidimetylosiloksanu. Ciekły oligomer uretanowy miesza się z mieszaniną poliolową o temperaturze 50°C i wlewa do formy ogrzanej do temperatury 50°C otrzymując mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących własnościach mechanicznych:

Wytrzymałość na rozciąganie	7,5 MPa
Wydłużenie względne przy zerwaniu	400%
Twardość ShA	65
Gęstość pozorna	0,5
Odporność na powiększenie się rysy podczas wielokrotnego zginania	
mm/Kcykle>100 Kcykli rysa≤10 mm	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych w reakcji quasiprepolimeru zawierającego 8—24% wolnych grup NCO, otrzymanego z diizocyjanianu jak 4,4'-diizocyjanianu difenyloketanu i oligoestrolu jak oligo(adypinian etylenu z mieszaniną poliolową zawierającą wymienione oligomerole, małowartościowe przedłużacze łańcucha, środek powierzchniowo-czynny z grupy preparatów silikonowych, wodę i katalizator z grupy III-rzędowej aminy jak trietylenodiaminy i/lub połączeń metaloorganicznych jak dilaurynian dibutylocyny, ~~znamienny~~ tym, że jako małowartościowy przedłużacz łańcucha stosuje się butyn-2-diol-1,4 i/lub mieszaninę butyn-2-dioli-1,4 z innymi glikolami jak butanodiol-1,4 w dowolnej proporcji z zachowaniem minimum 2% butyn-dioli-1,4, zaś jako mieszaninę poliolową stosuje się 77,5—80% wagowo oligoestrolu, 7,8—17,5% wagowo małowartościowego przedłużacza łańcucha, 0,4—0,73% wagowo katalizatora, 0,1—0,5% wagowo środka powierzchniowo-czynnego i 0,16—0,3% wagowo wody, przy czym po wymieszaniu składników w temperaturze 40—80°C cieklą mieszaninę reaktywną napełnia się formy stalowe ogrzewane do temperatury 40—80°C.