



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 050 373** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 G 18/08, 18/32, 18/69**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5036955/04, 10.04.1992

(46) Дата публикации: 20.12.1995

(56) Ссылки: 1. Заявка Японии N 57-16084, кл. C 09G 3/16, опублик. 1982.2. Патент Великобритании N 1125285, кл. C 3P, опублик. 1968.

(71) Заявитель:

Научно-производственное объединение
"Полимерсинтез"

(72) Изобретатель: **Симоновский Ф.И.**,
Худяк Э.П., **Цветкова О.А.**, **Самигуллин**
Ф.К., **Белоногов А.Ф.**

(73) Патентообладатель:

Симоновский Феликс Исаакович,
Самигуллин Фаат Кафизович

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

(57) Реферат:

Использование: для получения искусственной кожи, аппретирования материалов в процессе химической чистки. Сущность изобретения: при получении растворов линейных полиуретанов используют гидроксилсодержащие олигомеры с диеновой, силоксановой или оксиалкиленовой цепью со среднечисленной

мол.м. от 860 до 3540 в сочетании с низкомолекулярными гликолями разветвленного строения для реакции с ароматическим диизоцианатом в среде хлорсодержащего углеводорода. Процесс осуществляют при молярном отношении NCO групп изоцианата к OH группам полиола, равном от 1,5 до 10.

RU 2 0 5 0 3 7 3 C 1

RU 2 0 5 0 3 7 3 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 050 373** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 G 18/08, 18/32, 18/69**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5036955/04, 10.04.1992

(46) Date of publication: 20.12.1995

(71) Applicant:
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie
"Polimersintez"

(72) Inventor: Simonovskij F.I.,
Khudjak Eh.P., Tsvetkova O.A., Samigullin
F.K., Belonogov A.F.

(73) Proprietor:
Simonovskij Feliks Isaakovich,
Samigullin Faat Kafizovich

(54) **METHOD OF PREPARING LINEAR POLYURETHANE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE:
method involves the use of
hydroxyl-containing oligomers with diene,
siloxane or hydroxyalkylene chain with mean
molecular mass from 860 to 3540 in
combination with low-molecular branched
glycols for reaction with aromatic

diisocyanate in the medium of
chloro-containing hydrocarbon. Process is
carried out at the molar ratio of NCO-groups
of isocyanate to OH-groups of polyol from
1.5 to 10. Product is used for production of
artificial leather, dressing material in the
process of chemical cleaning. EFFECT:
improved method of preparing.

RU 2 0 5 0 3 7 3 C 1

RU 2 0 5 0 3 7 3 C 1

Изобретение относится к области синтеза полиуретанов в растворе органических растворителей и предназначенных для получения искусственной кожи, аппретирования материалов в процессе химической чистки, в качестве полимерных слоев полупроницаемых диффузионных газораспределительных материалов (мембран), покрытий на тканях при изготовлении комбинированных материалов различного назначения, в качестве связующих при изготовлении печатных красок, герметиков, изоляционных материалов в строительстве, электронике, электротехнике и т. д.

Известен способ получения растворов линейных полиуретанов на основе полиолов и ароматических диизоцианатов в среде дипольных апротонных растворителей или используют смесь углеводородов с несколькими или одним растворителем из группы дипольных апротонных растворителей [1]

Известный способ позволяет получить полимеры, обладающие ограниченной растворимостью. Применяемые растворители имеют высокую температуру кипения, поэтому для их удаления при получении покрытий требуются специальные условия высушивания, а также являются экологически малопримемлемыми. Во многих областях применения требуется, чтобы ароматические ПУ обладали растворимостью в легколетучих углеводородах и/или их хлорсодержащих производных. Однако получить ароматические уретановые системы, растворимые в хлорсодержащих углеводородах, можно при условии, что эти системы будут являться низкомолекулярными линейными продуктами.

Наиболее близкий к изобретению по совокупности признаков является способ получения растворов линейных полиуретанов путем взаимодействия ароматического диизоцианата с олигополиолом и низкомолекулярным удлинителем цепи [2]

Недостатком этого способа является длительность процесса, невозможность свойств конечного продукта.

Технический результат, на решение которого направлено изобретение, является получение стабильных и нежелатинизирующихся растворов.

Это достигается тем, что в качестве исходных олигополиолов для синтеза ПУ используют олигомеры с диеновой, силоксановой и/или оксиалкиленовой цепью со среднечисленной мол. м. от 860 до 3540, а в качестве удлинителя цепи используют низкомолекулярные гликоли разветвленного строения при молярном соотношении диизоцианата и полигидроксилсодержащего олигомера от 1,5 до 10. В результате получают не изменяющие свои вязкостные свойства в процессе хранения концентрированные растворы линейных высокомолекулярных ПУ в хлорсодержащих углеводородах, пленки из которых обладают необходимым значением комплекса свойств и могут быть использованы в широком диапазоне областей применения.

Пример 1. К 53,44 г олигобутадиендиола (ОБД) мол. м. (ММ) 2260 добавляют 48,19 г

4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), что соответствует молярному соотношению изоцианатных (NCO-) и гидроксильных (ОН-) групп 8:1, и проводят гомогенизацию смеси путем перемешивания в атмосфере осушенного инертного газа в течение 5 мин при температуре 20-25°C. Затем температуру повышают до 80°C и реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч до содержания в ней свободных NCO-групп 13,89 мас. после чего охлаждают до температуры ниже 40°C. 21,03 г. Полученного изоцианатсодержащего уретанового аддукта (ИЦУА) растворяют при перемешивании в 128,52 г перегнанного и дополнительно осушенного над молекулярными ситами типа NaA метилхлорида (МХ), содержащего влагу в количестве не более 0,03 мас. (описанная предварительная обработка МХ аналогична для всех последующих как основных, так и сравнительных примеров) при температуре 20-25°C, затем туда добавляют 12,00 г 2-пропан-бис-(4-фенилгидроксиоксиэтилена) дианол и после его полного растворения при перемешивании медленно прикапывают при той же температуре 0,16 г дибутилдилаурината олова (ДЛДБО). В результате получают гомогенный стабильный в течение не менее месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией полимера 22,06 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,79 дл/г. Монолитные пленки ПУ, полученные путем высушивания растворителя, имеют следующие характеристики (здесь и в дальнейшем измерении проводились по ГОСТ 270):

Условная прочность при растяжении (σ_p) 31,6 МПа
 Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$) 217%
 Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост.}$) 125%
 Условное напряжение при 100% удлинении (σ_{100}) 22,1 МПа
 Условное напряжение при 300% удлинении (σ_{300}) отсутствует.

Пример 2. К 81,31 г ОБД, используемого в примере 1, добавляют 18,45 г МДИ, что соответствует соотношению групп NCO:ОН=2:1, и проводят гомогенизацию смеси путем перемешивания в атмосфере осушенного инертного газа в течение 5 мин при температуре 20-25°C. Затем температуру поднимают до 80°C и реакционную смесь перемешивают в течение 5 ч 15 мин до содержания в ней свободных NCO-групп 2,77 мас. после чего охлаждают до 20-25°C. 30,59 г полученного ИЦУА растворяют при перемешивании в 180,2 г МХ при температуре 20-25°C, затем туда добавляют 1,21 г N-метилдиэтанолamina (МДЭА) и после его растворения при перемешивании медленно прикапывают при той же температуре 0,21 г ДЛДБО. В результате получают гомогенный стабильный в течение не менее месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 14,99 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,07 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=12,6$ МПа, $\epsilon_{отн}=980\%$ $\epsilon_{ост}=49\%$ $\sigma_{100}=1,7$

МПа, $\sigma_{300}=3,1$ МПа.

Пример 3. К 114 г ОБД ММ 2140 добавляют 6,64 г неопентилгликоля (НПГ), 594,49 г трихлорэтилена (ТХЭ) и перемешивают при температуре 65°C до полного растворения НПГ. Затем к раствору гидроксилсодержащей смеси (ГСС) добавляют 28,32 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД: МДИ: НПГ=1:2:1,2, прикапывают 0,37 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при температуре 65°C в течение 3 ч 25 мин, после чего охлаждают до 20-25°C. В результате получают однородный, стабильный в течение не менее четырех месяцев раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 20,03 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,28 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=4,2$ МПа, $\epsilon_{отн.}=914\%$ $\epsilon_{ост.}=56\%$ $\sigma_{100}=1,4$ МПа, $\sigma_{300}=1,9$ МПа.

Пример 4. К 19,22 г ОБД ММ 3540 добавляют 1,35 г неопентилгликоля (НПГ), 99,28 г трихлорэтилен (ТХЭ) и перемешивают при температуре 65°C до полного растворения НПГ. Затем к полученному раствору ГСС добавляют 4,25 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД:МДИ:НПГ=1:3: 2,4, прикапывают 0,06 г ДЛБО и перемешивают реакцию смесь при температуре 67°C в течение 1 ч 25 мин, а затем добавляют 0,06 мл этанола и 14,65 г ТХЭ охлаждают до 20-25 °C. В результате получают однородный, стабильный в течение не менее двух месяцев раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 17,88 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,01 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=3,6$ МПа, $\epsilon_{отн.}=544\%$ $\epsilon_{ост.}=21\%$ $\sigma_{100}=1,3$ МПа, $\sigma_{300}=2,7$ МПа.

Пример 5. К 37,02 г ОБД, используемого в примере 4, добавляют 2,62 г МДЭА, 192,04 г ТХЭ и перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем к раствору приготовленный ГСС добавляют 8,37 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД:МДИ:МДЭА=1:3:2,1, прикапывают 0,02 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при температуре 60°C в течение 1 ч 55 мин, после чего охлаждают до 20-25°C. В результате получают однородный, стабильный в течение не менее месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 19,59 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,86 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=11,0$ МПа, $\epsilon_{отн.}=606\%$ $\epsilon_{ост.}=16\%$ $\sigma_{100}=1,9$ МПа, $\sigma_{300}=4,1$ МПа.

Пример 6. К 14,44 г ОБД, используемого в примере 3, добавляют 0,85 г МДЭА, 72,08 г ТХЭ и перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем к раствору полученной ГСС добавляют 3,58 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД:МДИ:МДЭА=1:2:1,05, прикапывают 0,05 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при температуре 25°C в течение 1 ч 10 мин, а затем добавляют 0,08 м н-бутанола и 29,3 г

ТХЭ. В результате получают однородный, стабильный в течение не менее месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 15,67 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,71 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=13,8$ МПа, $\epsilon_{отн.}=1060\%$ $\epsilon_{ост.}=58\%$ $\sigma_{100}=1,8$ МПа, $\sigma_{300}=3,2$ МПа.

Пример 7. К 9,29 г ОБД, используемого в примере 3, добавляют 1,09 г МДЭА, 55,12 г ТХЭ и перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем к раствору полученной ГСС добавляют 3,41 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД: МДИ: МДЭА=1:3:2,1, прикапывают 0,03 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при комнатной температуре в течение 45 мин, а затем добавляют 0,08 мл н-бутинола и 33,7 г ТХЭ. В результате получают однородный, стабильный в течение более месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 132,44 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,84 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=14,1$

МПа, $\epsilon_{отн.}=780\%$ $\epsilon_{ост.}=48\%$ $\sigma_{100}=2,7$ МПа, $\sigma_{300}=4,5$ МПа.

Пример 8. К 46,21 г ОБД, используемого в примере 3 добавляют 31,89 г олигосилоксандиола (ОСД) ММ 1470, 4,17 г НПГ, 406,72 г ТХЭ и перемешивают при комнатной температуре в течение 10 мин. Затем к раствору полученной ГСС добавляют 19,41 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД: ОСД: НПГ=0,5:0-5:2,0:1,1, прикапывают 0,1 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при комнатной температуре в течение 1 ч 55 мин, а затем добавляют 0,06 г этанола и 84,97 г ТХЭ. В результате получают однородный, стабильный в течение не менее двух месяцев раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 31,53 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,24 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=8,9$ МПа, $\epsilon_{отн.}=428\%$ $\epsilon_{ост.}=17\%$ $\sigma_{100}=3,1$ МПа, $\sigma_{300}=6,4$ МПа.

Пример 9. К 7,14 г гомоолигомертриола окиси этилена ММ 860 добавляют 3,96 г МДЭА, 105,36 г МХ и перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем к раствору полученной ГСС добавляют 10,13 г 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), что соответствует молярному соотношению компонентов олигоэфиртриол: ТДИ:МДЭА=1:7:5,05. В результате получают однородный, стабильный раствор ПУ с концентрацией 16,8 мас.

Пример 10. К 57,04 г ОБД, используемого в примере 3, добавляют 10,54 г МДИ, что соответствует их молярному соотношению 1:1,5, 45,05 г ТХЭ и перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем к полученному раствору прикапывают 0,05 г ДЛДБО и перемешивают реакцию смесь при комнатной температуре в течение 2 ч 50 мин. К 53,12 г полученного раствора ИЦУА с концентрацией 60 мас. добавляют 0,84 г МДЭА и после

гомогенизации смеси в течение 3 мин при перемешивании медленно по каплям добавляют 0,08 г ДЛДБО при комнатной температуре. Затем к раствору добавляют 106,23 г ТХЭ, температуру поднимают до 69 °С и при перемешивании производят порционное добавление 1,03 г МДИ. В результате получают гомогенный, стабильный в течение не менее месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией 20,42 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,76 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=4,0$ МПа, $\epsilon_{отн.}=1088\%$ $\epsilon_{ост.}69\%$ $\sigma_{100}=0,9$ МПа, $\sigma_{300}=1,7$ МПа.

Пример 11. К 122,91 г статического сополимердиола окиси алкилена с массовым соотношением окиси этилена и окиси пропилена 70:30 и ММ 1690 добавляют 0,5 г 36,5% соляной кислоты и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем туда же при перемешивании добавляют 37,8 г МДИ, что соответствует молярному соотношению олигоэфирдиол: МДИ=1:2, и после гомогенизации смеси прикапывают 0,06 г 00 л. После прекращения экзотермического выделения тепла температуру реакционной массы продолжают поддерживать на уровне 80 °С в течение 3 ч 10 мин, контролируя изменение концентрации свободных NCO-групп. После установления постоянного значения их концентрации реакционную массу охлаждают до температуры ниже 40 °С. Таким образом, получают ИЦУА, содержащий 3,81 мас. свободных NCO-групп. 28,56 г. Полученного ИЦУА растворяют при перемешивании в 184,55 г МХ при комнатной температуре, затем добавляют 2,86 г дианола и 1,15 г триметилпропана и после гомогенизации смеси прикапывают 0,43 г ДЛДБО. После установления постоянного значения приведенной вязкости, равной 0,34 дл/г к реакционной массе порционно добавляют 1,35 г МДИ при температуре 38-40 °С. Затем раствор охлаждают до температуры 20-25 °С. В результате получают гомогенный раствор с концентрацией 15,5 мас. и значением приведенной вязкости полимера 1,54 дл/г.

Пример 12. 39,07 г ИЦУА, полученного согласно примеру 11, растворяют в 164,68 г МХ при комнатной температуре, затем туда добавляют 2,10 г МДЭА и при перемешивании прикапывают 0,41 г ДЛДБО, после чего температуру повышают до 37 °С и порционно добавляют 1,35 г МДИ. В результате получают гомогенный, стабильный в течение не менее месяца раствор ПУ, имеющего значение приведенной вязкости 1,20 дл/г. Концентрация раствора 20,67 мас.

Пример 13. К 12,28 г ОБД ММ 1240 добавляют 6,47 г дианола и растворяют при перемешивании и комнатной температуре в 105,46 г МХ. Затем к полученному раствору ГСС добавляют 7,62 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД:МДИ: дианол=1:3:2 и перемешивают 30 мин, после чего медленно добавляют 0,24 г 00 л, повышают температуру реакционной смеси до 37 °С, порционно добавляют 0,75 г МДИ и разбавляют до концентрации 8 мас. В результате получают гомогенный, стабильный в течение не менее месяца раствор ПУ, значение приведенной вязкости которого

равно 1,34 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=33,4$ МПа, $\epsilon_{отн.}=330\%$ $\epsilon_{ост.}151\%$ $\sigma_{100}=16,4$ МПа, $\sigma_{300}=27,1$ МПа.

5 Пример 14. К 53,97 г сополимердиола, используемого в примере 11, добавляют 0,01 мл 36,5% соляной кислоты и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем туда же при перемешивании добавляют 1036 г 10 п-фенилдиизоцианата (ФДИ), что соответствует молярному соотношению компонентов олигоэфирдиол: ФДИ=1:2, и температуру повышают до 100 °С. После полного расплавления ФДИ температуру 15 повышают до 94-96 °С и поддерживают ее значение на этом уровне постоянно в течение 2 ч 55 мин, контролируя изменение концентрации свободных NCO-групп в реакционной массе. После установления 20 постоянного значения концентрации NCO-групп реакционную массу охлаждают до температуры ниже 40 °С. Таким образом, получают ИЦУА, содержащий 4,24 мас. свободных NCO-групп. 15,51 г. полученного ИЦУА растворяют в 71,84 г МХ при комнатной 25 температуре, затем к этому раствору при перемешивании прикапывают 0,18 г ДЛДБО, повышают температуру реакционной массы при этой температуре в течение 47 мин к ней порционно добавляют 0,45 г МДИ при перемешивании и температур 37 °С, а затем 30 охлаждают раствор до температуры 25 °С. В результате получают гомогенный, стабильный в течение месяца раствор ПУ с концентрацией 20,4 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,54 дл/г.

35 Пример 15. К 71,66 г сополимердиола, используемого в примере 11, добавляют 32,88 г МДИ, что соответствует молярному соотношению групп OH и NCO, равному 1:2, и проводят гомогенизацию смеси путем перемешивания в атмосфере 40 осушенного инертного газа в течение 5 мин при температуре 25 °С. Затем повышают температуру до 80 °С и реакционную смесь перемешивают в течение 7 ч 55 мин до содержания в ней свободных NCO- групп 6,87 45 мас. после чего охлаждают до температуры ниже 40 °С. 19,14 г Полученного ИЦУА растворяют при перемешивании в 96,96 г МХ при температуре 20-25 °С, затем туда добавляют 5,10 г дианола и после его полного 50 растворения при перемешивании 0,24 г 00л, повышая температуру реакционной массы до 37 °С. Затем проводят порционное дробление 0,34 г МДИ. В результате получают гомогенный, стабильный раствор ПУ с концентрацией 20,18 мас. в который в конце 55 процесса добавляют 0,06 мл н-бутанола. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 1,32 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p=7,1$ МПа, $\epsilon_{отн.}=1193\%$ $\epsilon_{ост.}=107\%$ $\sigma_{100}=0,8$ МПа, $\sigma_{300}=1,0$ МПа.

60 Пример 16. К 7098 г сополимердиола, используемого в примере 11, добавляют 43,12 г МДИ, что соответствует молярному соотношению групп OH и NCO, равному 1:4, и проводят гомогенизацию смеси путем перемешивания в атмосфере осушенного

инертного газа в течение 5 мин при температуре 25°C. Затем повышают температуру реакционной массы до 80°C и перемешивают ее в течение 7 ч 20 мин до содержания в ней свободных NCO-групп 9,24 мас. после чего охлаждают до температуры ниже 40°C. 22,26 г полученного таким образом ИЦУА растворяют при перемешивании в 96,6 г МХ при температуре 20-25°C, затем к этому раствору добавляют 1,89 г пропиленгликоля -1,2 и после перемешивания в течение 5 мин прикапывают 0,24 г 00л. Затем повышают температуру реакционной массы до 37°C и порционно добавляют туда 0,20 г МДИ. В результате получают гомогенный, стабильный в течение не менее месяца раствор ПУ с концентрацией 20,09 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,96 дл.г.

Пример 17. 15,49 г ИЦУА, полученного согласно примеру 16, растворяют в 84,16 г МХ при комнатной температуре добавляют 5,55 г дианола и после его полного растворения при перемешивании к реакционной смеси прикапывают 0,23 г 00л, повышая температуру до 37°C. Затем проводят порционное добавление 0,30 г МДИ и получают в результате гомогенный, стабильный в течение не менее месяца раствор ПУ с концентрацией 20,18 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,72 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p = 27,4$ МПа, $\epsilon_{отн.} = 655\%$ $\epsilon_{ост.} = 24\%$ $\sigma_{100} = 0,7$ МПа, $\sigma_{300} = 1,6$ МПа.

Сравнительный пример А. К 48,19 г ОБД, используемого в примере 1, добавляют 21,76 г МДИ, что соответствует их молярному соотношению 1:4, и проводят гомогенизацию смеси путем перемешивания в атмосфере осушенного инертного газа в течение 5 мин при температуре 20-25°C. Затем температуру повышают до 80°C и реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч 25 мин до содержания в ней свободных NCO-групп, равного 7,78 мас. после чего охлаждают до 20-25°C. 21,08 г полученного ИЦУА растворяют при перемешивании в 62,05 г МХ при температуре 20-25°C и затем медленно приливают к раствору 1,37 г 1,2-пропандиамина (ПДА) в 65,17 г МХ. В результате получают нерастворимый продукт, выпадающий из МХ сразу после прилива всего количества ПДА.

Сравнительный пример Б. К 140,00 г раствора ИЦУА в МХ с концентрацией 15,0 мас. полученного согласно сравнительному примеру А, при температуре 20-25°C добавляют 1,24 г этиленгликоля (ЭГ) и после перемешивания в течение 2 мин медленно прикапывают 0,15 г 00л. Через 5 мин после добавления всего количества 00л раствор мутнеет. Через 30 мин к нему приливают 53,2

г МХ.

Через 12 ч получают нерастворимый в МХ гель.

Сравнительный пример В. К 11,30 г ОБД, используемого в примере 3, добавляют 0,34 г ЭГ, 77,84 г ТХЭ, перемешивают 5 мин при комнатной температуре, затем к раствору полученной ГСС добавляют 2,11 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД: МДИ: ЭГ=1:1,5:2,1, и прикапывают 0,08 г ДЛДБО, перемешивают реакционную смесь в течение 47 мин при температуре 77°C, после чего добавляют 0,2 г МДИ. В результате получают мутный раствор, который через 30 мин превращается в гель.

Сравнительный пример Г. К 132,00 г ОБД, используемого в примере 3, добавляют 5,83 г 1,4-бутандиола (БД), 682,48 г ТХЭ и 32,80 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД: МДИ:БД=1:2,0:1,05, и после перемешивания в течение 5 мин при комнатной температуре прикапывают 0,04 г ДЛДБО. Через 40 мин раствор начинает мутнеть, к нему добавляют 4 мл этанола, разбавляют 820,4 г ТХЭ, но несмотря на это он в течение последующих 60 мин превращается в гель.

Пример 18. К 11,31 г ОБД ММ 2111 добавляют 15,67 г дианола, 226,15 г МХ и перемешивают при 25°C до полного растворения дианола. Затем к полученному раствору ГСС добавляют 13,38 г МДИ, что соответствует молярному соотношению компонентов ОБД:МДИ:дианол=1:10:9, прикапывают 0,15 г ДЛДБО при той же температуре и перемешивают.

В результате получают гомогенный стабильный в течение менее одного месяца раствор высокомолекулярного ПУ с концентрацией полимера 15,14 мас. Значение приведенной вязкости полученного ПУ равно 0,80 дл/г. Монолитные пленки ПУ имеют следующие характеристики: $\sigma_p = 41,0$ МПа, $\epsilon_{отн.} = 203\%$ $\epsilon_{ост.} = 170\%$ $\sigma_{100} = 28$ МПа.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ путем взаимодействия олигополиола, ароматического диизоцианата и низкомолекулярного удлинителя цепи в среде органического растворителя, отличающийся тем, что в качестве олигополиолов используют гидроксилсодержащие олигомеры с диеновой, силоксановой или оксиалкиленовой цепью со среднечисленной мол.м. 860-3540, в качестве удлинителя цепи используют низкомолекулярные гликоли разветвленного строения, в качестве органического растворителя используют хлорсодержащие углеводороды и процесс осуществляют при молярном соотношении изоцианатных групп диизоцианата и гидроксильных групп олигополиола, равном 1,5-10.

60