



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

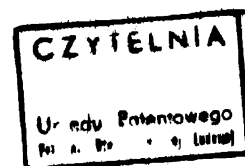
Zgłoszono: 84 12 21 (P. 251233)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 88 09 20

Int. Cl.⁴
C08G 18/32



Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Elżbieta Boryń, Andrzej Gieysztor,
Jerzy Kuś, Sławomir Winiecki

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania lanych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lanych elastomerów uretanowych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania lanych elastomerów uretanowych polegają na działaniu diizocyjanianów np. diizocyjanianu toluilenu, 4,4'-diizocyjanianu difenyloetanu, diizocyjanianu 1,5-naftalenu na oligoesterole np. oligo(adypinian etylenu), oligo(E-kaprolaktono)diolu i/lub oligoeterole np. oligo(oksyetyleno)glikol, przy czym wymienione diizocyjaniany używane są w 1 do 7 krotnym nadmiarze molowym w stosunku do oligodioli. Na otrzymane w ten sposób w temperaturze 60—120°C prepolimery uretanowe z wolnymi grupami izocyjanianowymi działa się przedłużaczami łańcuchów z grupy glikoli np. butanodiolem-1,4 lub diaminami, np. 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenyloetanem przy zachowaniu stosunku molowego NCO do OH lub NH₂ w etapie przedłużania w zakresie od 1,01 do 1,6. Następnie cieklą mieszaninę reaktywną napelnia formy i otrzymane produkty ogrzewa w temperaturze 100—120°C w czasie do 24 godzin.

Według dotychczas znanych sposobów lane elastomery uretanowe z wymienionych uprzednio półproduktów można również otrzymywać metodą jednoetapową, w której eliminuje się wstępną syntezę prepolimeru i proces wytwarzania polega na zmieszaniu w jednym etapie diizocyjanianów z oligoesterolami lub oligoeterolami oraz małowzasteczkowymi przedłużaczami łańcuchów glikoli lub dia-

2

minami i wylaniu do form oraz wygrzewaniu w temperaturze 100—120°C w czasie 24 h.

Zbliżone do rozwiązania według projektu są sposoby wytwarzania lanych elastomerów uretanowych opisane w opisach patentowych USA nr 3 198 302, RFN nr 1 216 538, francuskim nr 1 387 799.

W opisie patentowym USA stosuje się różnego rodzaju glikole jak glikol etylenowy, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, pentadiol-1,5, hexanodiol-1,6, dekanodiol-1,10 jako małowzasteczkowe przedłużacze łańcuchów do wytwarzania lanych elastomerów uretanowych według ogólnie znanych metod ich otrzymywania omówionych powyżej.

Według opisu patentowego RFN nr 1 216 538 dotyczącego sposobu otrzymywania lanych elastomerów uretanowych metodą jednostopniową, stosuje się oligo(oksyetyleno)glikol, oligo(oksypropyleno)glikol o różnych masach molowych od 400 do 3000 i głównie diizocyjanian toluilenu oraz jako małowzasteczkowe przedłużacze łańcuchów 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenyloetan, przy czym stosunek molowy NH/OH zmienia się w zakresie od 0,5 do 1,8 a stosunek molowy NCO/(OH+NH) w zakresie od 0,95 do 1,6.

Według francuskiego opisu patentowego nr 1 387 799 otrzymuje się lane elastomery uretanowe metodą jednoetapową stosując jako półprodukty wyjściowe typowe oligoeterole i diizocyjaniany oraz jako przedłużacze łańcuchów glikol etyleno-

wy, butandiol-1,4-butandiol-1,3, pentadiol-1,5, heksanodiol-1,3, oktanodiol-1,8 oraz 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometan, 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenyl,3,3-dimetyl, 4,4'-diaminodifenylometan, przy czym stosunek molowy NCO/OH zmienia się w zakresie od 0,95 do 1,2 i stosunek molowy OH glikolu do OH oligoeterolu odpowiednio od 1 do 3,5.

Otrzymane według znanych sposobów lane elastomery uretanowe w zależności od rodzaju półproduktów wyjściowych i ich udziału ilościowego w składzie chemicznym charakteryzuje się różnorodnymi właściwościami mechanicznymi i użytkowymi.

Według wynalazku sposób wytwarzania lanych elastomerów uretanowych w procesie syntezy z oligoestrolu na przykład oligo(adypinianu etylenu lub oligo(E-kaprolaktono)diolu albo oligoetero-diolu na przykład oligo(ksymetylenoglikolu i diizocyjanianu na przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, diizocyjanianu toluilenu, diizocyjanianu 1,5-naftalenu w obecności małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów, metodą jedno albo dwuetapową, w której stosunek molowy NCO/OH w prepolimerze wynosi $1,0 \div 9$, a proces przedłużania i sieciowania prowadzi się w temperaturze $60 \div 120^\circ\text{C}$, w czasie $6 \div 24$ godzin, charakteryzuje się tym, że jako przedłużacze łańcucha stosuje się butyn-2-diol-1,4 albo mieszaninę butyn-2-diolu-1,4 z butanodiolem-1,4 i innymi glikolami na przykład etanodiolem lub mieszaninę butyn-2-diol-1,4 i diaminami na przykład 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometanem, użytych w dowolnej proporcji z zachowaniem minimum 2% butyn-2-diolu-1,4 w mieszaninie, przy czym przedłużacze łańcucha stosuje się w takiej ilości aby końcowy stosunek molowy NCO/OH lub $\text{NCO/OH} + \text{NH}_2$ zawarty był w zakresie $1,01 \div 1,3$.

W metodzie dwuetapowej korzystnym jest stosowanie kwasu fosforowego jako stabilizatora właściwości technologicznych prepolimeru, w ilości $0,1 \div 0,1\%$ wagowych oraz katalizator w postaci III-rzędowej aminy na przykład N-etylomorfolina lub związki cynoorganiczne na przykład dwubutyloaurynian cyny albo rtęciorganiczne na przykład fenylopropionin rtęci w ilości $0,5 \div 0,25\%$ wagowych. W metodzie jednoetapowej korzystnym jest stosowanie katalizatorów takich jak wymieniono w metodzie dwuetapowej, w ilości $0,05 \div 0,25\%$ wagowych.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się stałe usieciowane elastomery uretanowe o korzystnych właściwościach mechanicznych, gwarantujących ich szerokie zastosowanie do produkcji różnorodnych artykułów technicznych. Mimo obecności w ich strukturze wiązań potrójnych elastomery posiadają podobne właściwości do otrzymanych według znanych dotychczas sposobów. Przez zastosowanie butyn-2-diolu-1,4 w syntezie lanych elastomerów uretanowych przedłuża się czas życia mieszaniny reaktywnej, co stwarza możliwość prowadzenia syntezy tych polimerów bez użycia agregatu do-
 zującego-mieszejącego.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład I. 1000 g odwodnionego oligo(adypinianu etylenu) o masie molowej $M = 2000$ umieszcza się w typowym reaktorze szklanym i ogrzewa do temperatury 135°C i następnie przy intensywnym mieszaniu dodaje 375 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i ogrzewa w czasie 60 minut. Do 100 g otrzymanego prepolimeru ogrzanego do temperatury 90°C dodaje się następnie przy intensywnym mieszaniu 5,95 g butyn-2-diolu-1,4 ogrzanego do temperatury 70°C i wylewa do formy stalowej o temperaturze 110°C a następnie ogrzewa w czasie 24 h.

Przykład II. W reaktorze jak w przykładzie I umieszcza się 1000 g odwodnionego oligo(E-kaprolaktono)diolu o masie molowej $M = 2000$, ogrzewa do temperatury 80°C , po czym przy intensywnym mieszaniu dodaje 5000 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu ogrzanego do temperatury 70°C i prowadzi syntezę w temperaturze $75 \div 80^\circ\text{C}$, w czasie 60 min. Następnie do 100 g otrzymanego prepolimeru o temperaturze 80°C dodaje się 8,05 g butyno-2-diolu-1,4 o temperaturze 75°C i po wymieszaniu wylewa się do formy stalowej o temperaturze 110°C i ogrzewa w czasie 24 godzin.

Przykład III. W reaktorze jak w przykładzie I umieszcza się 1000 g odwodnionego oligo(oksytetrametyleno)glikolu o masie molowej $M = 2000$ i ogrzewa do temperatury 120°C i następnie przy intensywnym mieszaniu dodaje się 437,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu o temperaturze 70°C i ogrzewa przez 30 min. Do 100 g otrzymanego prepolimeru o temperaturze 90°C dodaje się 6,4 g butyn-2-diolu-1,4 o temperaturze 80°C po wymieszaniu wylewa do formy stalowej o temperaturze 110°C ogrzewa 24 godzin.

Przykład IV. W reaktorze jak w przykładzie I umieszcza się 1000 g odwodnionego oligo(oksy-, propyleno)glikolu o masie molowej $M = 2000$ i ogrzewa do temperatury 120°C i następnie przy intensywnym mieszaniu dodaje 261,2 g diizocyjanianu toluilenu (mieszanina izomerów o składzie 80% izomeru 2,4- i 20% izomeru 2,6) o temperaturze 100°C i ogrzewa w temperaturze 120°C w czasie 60 minut. Do 100 g otrzymanego prepolimeru o temperaturze 90°C dodaje się 12,73 g uprzednio przygotowanej mieszaniny przedłużaczy łańcuchów o składzie 3,10 butyn-2 diol-1,4 i 9,63 g 3,3'-dichloro-4,4'-diamino difenylometanu o temperaturze 90°C i po wymieszaniu wylewa się do formy stalowej o temperaturze 100°C i ogrzewa w czasie 16 godzin.

Przykład V. W reaktorze jak w przykładzie I umieszcza się 100 g odwodnionego oligo(adypinianu)etylenu i ogrzewa do temperatury 70°C i następnie dodaje 7,99 butyn-2-diolu-1,4 oraz 1 g dwubutylo dwulaurynianu cyny i po wymieszaniu dodaje następnie intensywnie mieszając 37,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu o temperaturze 60°C otrzymaną ciekłą mieszaninę reaktywną wylewa się następnie do formy stalowej, w temperaturze 100°C i ogrzewa 24 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lanych elastomerów uretanowych w procesie syntezy z oligoestrolu lub oligo(E-kaprolakton) diolu albo oligoeterodiolu jak oligo/oksymetylenoglikolu i diizocyjanianu jak 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, diizocyjanianu toluilenu, diizocyjanianu 1,5-naftalenu w obecności małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów, metodą jednoetapową albo dwuetapową, w której stosunek molowy NCO/OH w prepolimierze wynosi $1,0 \div 9$, a proces przedłużania i sieciowania prowadzi się w temperaturze $60 \div 120^{\circ}\text{C}$ i w czasie $6 \div 24$ godzin, **znamienny tym**, że jako przedłużacze łańcucha stosuje się butyn-2-diol-1,4 albo mieszaninę butyn-2-diol-1,4 z butan-diolem-1,4 i innymi glikolami etanodiolem lub mieszaninę butyn-2-diolu-1,4 z diaminami na

przykład 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometan, użytych w dowolnej proporcji z zachowaniem minimum 2% butyn-diolu-1,4 w mieszaninie, przy czym przedłużacze łańcuchów stosuje się w takiej ilości aby końcowy stosunek molowy NCO/OH lub $\text{NCO}/(\text{OH} + \text{NH}_2)$ zawarty był w zakresie $1,01 \div 1,3$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w metodzie dwuetapowej stosuje się kwas fosforowy w ilości $0,01 \div 0,1\%$ wagowych i katalizator w ilości $0,05 \div 0,25\%$ wagowych jak N-etylomorfolinę albo dwubutylolaurynian cyny albo fenylopropionian rtęci.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w metodzie jednoetapowej stosuje się katalizator jak N-etylomorfolinę albo fenylopropionian rtęci albo dwubutylolaurynian cyny, w ilości $0,5 \div 0,25\%$ wagowych.