

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145305

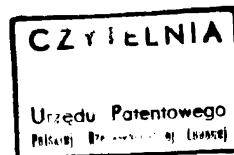
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 08 16 /P. 255023/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 23

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Int. Cl.⁴ C08G 18/66
C08G 18/14

Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Bożena Płomińska-Michalak, Regina Lisowska,
Jerzy Opuchowski, Jan Klimkiewicz, Edward Smarzyński,
Jan Kalinowski, Jan Owczarzak, Ewa Nowacka, Andrzej
Stelmasik, Urszula Kalińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ETERO-ESTROWYCH MIKROPOROWATYCH ELASTOMERÓW URETANOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etero-estrowych mikroporowatych elastomerów uretanowych, na spody do obuwia. Dotychczas znane sposoby wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych polegają na wytwarzaniu quasiprepolimeru z diizocyjanianu na przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i oligoesterolu na przykład oligoadypinianu etylenu lub oligoeterolu na przykład oligooksypropylenoglikolu. Na otrzymany quasiprepolimer działa się następnie mieszaniną poliolową, zawierającą oligomerol użyty do wytwarzania quasiprepolimeru.

Sposoby wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych jako materiału na spody do obuwia, przedstawione w opisach patentowych nr 139 989 i 140 719 polegają na wytwarzaniu quasiprepolimeru z diizocyjanianu jak 4,4'-diizocyjanian difenylometanu i oligoesterolu jak oligoadypinian etylenowo-butylenowy. Otrzymany quasiprepolimer poddaje się następnie reakcji z mieszaniną poliolową przygotowaną z oligoesterolu jak oligoadypinian etylenowo-butylenowy lub oligoadypinian etylenowy, wody jako środka spieniającego, małą cząsteczkowego przedłużacza łańcuchów z grupy glikoli jak butanodiol-1,4 i/lub glikol dietylenowy, katalizatora z grupy III-rzędowych amin jak trietylenodiamina i silikonowego środka powierzchniowo czynnego.

Otrzymane według tych sposobów mikroporowate elastomery uretanowe posiadają właściwości, spełniające wymagania i warunki stawiane materiałom przeznaczonym na spody do obuwia, a przede wszystkim warunek zasadniczy jakim jest odporność na wielokrotne zginanie w temp. = -15°C. Mankamentem powyższych sposobów jest dość wąski zakres indeksów izocyjanianowych /NCO/OH/ od 1,03 do 1,1 na obuwie normalne, od 0,98 do 1,2 na obuwie sportowe, przy których otrzymane mikroporowate elastomery uretanowe mają zadowalającą

odporność na wielokrotne zginanie w temp. = -15°C . Otrzymane dotychczas mikroporowate elastomery uretanowe z samych polieterów posiadają strukturę pianki homogenicznej, w związku z tym posiadają niższą odporność na ścieranie niż mikroporowate elastomery uretanowe wytwarzane z oligoesteroli.

Według wynalazku sposób wytwarzania etero-estrowych elastomerów uretanowych, z quasiprepolimeru w reakcji z mieszaniną poliolową składającą się z oligomerolu, katalizatora na przykład trietylenodiaminy, wody, glikolu lub mieszaniny glikoli jak butandiol-1,4, etandiol-1,2, butyn-2-diol-4, glikol dietylenowy, środek powierzchniowo czynny z grupy preparatów silikonowych, charakteryzuje się tym, że quasiprepolimer o stężeniu grup NCO $15\pm 21\%$ otrzymuje się z oligoeteroli i diizocyjanianów jak 4,4'-diizocyjanian difenylometanu a mieszanina poliolowa zawiera oligoestrole jak oligo/adypinian etyleno-butyłowy albo oligo/adypinian etylenowy w ilości $80\pm 90\%$ wagowych, przy zawartości pozostałych składników: butandiol-1,4 i/lub etandiol-1,2 i/lub glikol dietylenowy i/lub butyn-2-diol-4 w ilości 8-26% wagowych, trietylenodiamina w ilości $0,3\pm 0,6\%$ wagowych, wody w ilości $0,3\pm 0,4\%$ wagowych, środka powierzchniowo czynnego jak poli/dimetylosiloksanu i/lub alkilowane fenole i/lub aryloalkilosulfoniany w ilości $0,5\pm 1,0\%$ wagowych, przy czym mieszaninę poliolową o temperaturze $40\pm 60^{\circ}\text{C}$ miesza się z quasiprepolimerem o temperaturze $20\pm 40^{\circ}\text{C}$ i wylewa do form. Eteroestrowe mikroporowate elastomery uretanowe spełniają wymagania stawiane materiałom przeznaczonym na spody do obuwia. Wykazują jednakże nieoczekiwane zaskakująco szeroki zakres indeksów izocyjanianowych od $0,92\pm 1,2$ przy których otrzymane elastomery posiadają zadowalającą odporność na wielokrotne zginanie w temp. = -15°C czyli w szerokim zakresie główny warunek przydatności materiału na spody do obuwia. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia przetwórstwa, kiedy mogą być popełnione błędy w dozowaniu quasiprepolimeru i mieszaniny poliolowej. Szeroki zakres indeksów izocyjanianowych przy których otrzymuje się wymagany mikroporowaty elastomer uretanowy oznacza zwiększoną tolerancję błędów popełnionych w czasie przetwórstwa. Nie udało się uzyskać przedmiotowego etero-estrowego mikroporowatego elastomeru uretanowego w przypadku gdy do wytwarzania quasiprepolimeru stosuje się oligoestrol a w mieszaninie poliolowej stosuje się oligoeterol, wobec zestawu katalizatorów jak w projekcie.

Zaletą wynalazku jest otrzymywanie etero-estrowych mikroporowatych elastomerów uretanowych o podwyższonej elastyczności i odporności na niskie temperatury w stosunku do podobnych polimerów otrzymanych tylko z oligoesteroli. Mikroporowate eterowo-estrowe elastomery uretanowe posiadają strukturę pianki integralnej. Ponadto pożądaną twardość mikroporowatych eterowo-estrowych elastomerów uretanowych można uzyskać przy mniejszej ilości przedłużacza łańcucha niż w przypadku syntezy z samych oligoesteroli lub samych oligoeteroli. Uzyskane eterowo-estrowe mikroporowate elastomery uretanowe są tańsze niż podobne polimery otrzymane z oligoesteroli. Zaletą jest również to, iż quasiprepolimer jest ciekły w temperaturze pokojowej i w procesie wytwarzania mikroporowatych elastomerów uretanowych nie wymaga ogrzewania ponad temperaturę pokojową.

Stosowanie kilku dioli jednocześnie zwiększa możliwość programowania i wpływania na właściwości mechaniczne i użytkowe mikroporowatych elastomerów uretanowych w większym stopniu niż stosowanie poszczególnych dioli osobno. Oznacza to, że stosując mieszaniny dioli można uzyskiwać materiały przydatne do produkcji spodów do obuwia w znacznie szerszym zakresie odmian.

Stosowanie razem kilku środków powierzchniowoczynnych pozwala bardziej subtelnie i w większym zakresie wpływać na proces spieniania i wielkość porów powstającej pianki a tym samym na właściwości mikroporowatych elastomerów uretanowych. Kompozycje środków powierzchniowoczynnych /zwykle tańszych, z grupy alkilowanych fenoli i aryloalkilosulfonianów/ stosuje się ponadto przy otrzymywaniu materiałów na mniej złożone konstrukcyjne spody do obuwia. Natomiast dla otrzymania materiałów na spody bardziej złożone konstrukcyjne zaleca się stosowanie drogiego, silikonowego środka powierzchniowoczynnego. Przedmiot wynalazku jest bliżej opisany w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do reaktora z typowym wyposażeniem wprowadza się 1 mol odwodnionego polieteru typu Rokopol D-2002 o masie molowej 2000, liczbie hydroksylowej 56 i liczbie kwasowej 0,015, otrzymanego przez polimeryzację tlenku propylenu. Polieter ogrzewa się do temperatury 75°C, po czym dodaje się 16 moli 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu o temperaturze 70°C i całość otrzymuje się w temperaturze 75°C przez 1 h. Otrzymuje się ciekły quasiprepolimer uretanowy, w którym stężenie wolnych grup izocyjanianowych wynosi 21%. Następnie do 100 g tak otrzymanego quasiprepolimeru, ogrzewanego do 40°C dodaje się 164 g mieszaniny poliolowej, przygotowanej ze 100 g oligoestrolu typu Poles 55/20 o masie molowej 2000, liczbie hydroksylowej 55,4 i liczbie kwasowej 0,55, otrzymanego przez polikondensację kwasu adypinowego z glikolem etylenowym i glikolem butylenowym, 9 g butanodiolu-1,4, 1 g dimetylopolisiloksanu, 0,4 g wody i 0,6 g trietylenodiaminy. Po wymieszaniu całość wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach mechanicznych:

$$P_{100} = 1,04 \text{ MPa}, R_r = 4,54 \text{ MPa}, E = 560\%, E_{tr} = 40\%, T_w = 38^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d II. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzanego do temperatury 75°C dodaje się 121 g mieszaniny poliolowej, przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 16 g butandiolu-1,4, 1 g dimetylopolisiloksanu, 0,4 g wody i 0,6 g trietylenodiaminy, a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach:

$$P_{100} = 2,9 \text{ MPa}, R_r = 5,0 \text{ MPa}, E = 320\%, E_{tr} = 14\%, T_w = 68^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d III. Do 100 g quasiprepolimeru uretanowego, otrzymanego jak w przykładzie I, o temperaturze 20°C, dodaje się 131 g mieszaniny poliolowej przygotowanej ze 100 g oligoestrolu Poles 60/20 o masie molowej 2000, liczbie hydroksylowej 56 i liczbie kwasowej 0,6, otrzymanego przez polikondensację kwasu adypinowego z glikolem etylenowym, 12 g glikolu butylenowego-1,4, 1 g dwumetylopolisiloksanu, 0,3 g wody i 0,6 g trietylenodiaminy. Po wymieszaniu całość wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach mechanicznych:

$$P_{100} = 2,5 \text{ MPa}, R_r = 5,2 \text{ MPa}, E = 420\%, E_{tr} = 8\%, T_w = 70^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d IV. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru, otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzanego do temperatury 40°C dodaje się 100,5 g mieszaniny poliolowej, przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 12 g glikolu etylenowego, 0,7 g trietylenodiaminy, 1 g dimetylopolisiloksanu i 0,4 g wody, a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach mechanicznych:

$$P_{100} = 2,0 \text{ MPa}, R_r = 5,0 \text{ MPa}, E = 360\%, E_{tr} = 28,2\%, T_w = 62^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d V. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru, otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzanego do temperatury 40°C dodaje się 111 g mieszaniny poliolowej przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 22 g glikolu dietylenowego, 1 g dimetylopolisiloksanu, 0,4 g wody i 0,6 g trietylenodiaminy, a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach mechanicznych:

$$P_{100} = 1,5 \text{ MPa}, R_r = 4,7 \text{ MPa}, E = 440\%, E_{tr} = 14\%, T_w = 59^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d VI. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzanego do temperatury 40°C dodaje się 145,9 g mieszaniny poliolowej, przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 10 g butyn-2-diolu-1,4, 1 g dimetylopolisiloksanu, 0,5 g wody i 0,45 g trietylenodiaminy, a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form, w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach mechanicznych:

$$P_{100} = 1,4 \text{ MPa}, R_r = 4,6 \text{ MPa}, E = 360\%, E_{tr} = 8\%, T_w = 52^\circ \text{ShA}.$$

P r z y k ł a d VII. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru otrzymanego jak w przykładzie I ogrzanego do temperatury 40°C dodaje się 132 g mieszaniny poliolowej przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 10 g butanodiolu-1,4, 6 g butyn-2-diolu-1,4, 0,7 g trietylenodiaminy, 1 g dimetylopolisiloksanu i 0,45 g wody a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy o następujących właściwościach:

$$P_{100} = 1,8 \text{ MPa}, R_r = 4,7 \text{ MPa}, E = 380\%, E_{tr} = 10\%, T_w = 60^{\circ}\text{Sha}.$$

P r z y k ł a d VIII. Do 100 g ciekłego quasiprepolimeru otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzanego do 40°C dodaje się 115,6 g mieszaniny poliolowej, przygotowanej ze 100 g Polesu 55/20, 8 g glikolu etylenowego, 0,7 g trietylenodiaminy, 0,5 g dimetylopolisiloksanu, 0,5 g aryloalkilosulfonianu i 0,4 g wody a po wymieszaniu wylewa się do szczelnych form w których następuje proces spieniania i sieciowania, w wyniku czego otrzymuje się mikroporowaty elastomer uretanowy.

$$P_{100} = 1,6 \text{ MPa}, R_r = 4,0 \text{ MPa}, E = 400\%, E_{tr} = 30\%, T_w = 50^{\circ}\text{Sha}.$$

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania etero-estrowych mikroporowatych elastomerów uretanowych z quasiprepolimeru w reakcji z mieszaniną poliolową składającą się z oligomerolu, katalizatora jak trietylenodiamina, wody, glikolu lub mieszaniny glikoli jak butandiol-1,4, etandiol-1,2, butyn-2-diol-1,4, glikol dietylenowy, środek powierzchniowo czynny, z n a m i e n n y t y m, że quasiprepolimer o stężeniu grup NCO $15\pm 21\%$ otrzymuje się z oligoeteroli jak oligooksypropylenoglikol i stosowanych do tego celu diizocyjanianów jak 4,4'-diizocyjanian difenylometanu a mieszanina poliolowa zawiera oligoestrole jak oligoadypinian etylenowo-butylenowy albo oligoadypinian etylenowy w ilości 80-90% wagowych przy zawartości pozostałych składników: butandiol-1,4, i/lub etandiol-1,2, i/lub glikol dietylenowy i/lub butyn-2-diol-4 w ilości $8\pm 26\%$, trietylenodiaminy w ilości $0,3\pm 0,6\%$, wody w ilości $0,3\pm 0,4\%$, środka powierzchniowo czynnego jak poli-dimetylosiloksan i/lub alkiłowane fenole i/lub aryloalkilosulfoniany w ilości $0,5\pm 1,0\%$ przy czym mieszaninę poliolową o temperaturze $40\pm 60^{\circ}\text{C}$ miesza się z quasiprepolimerem o temperaturze $20\pm 40^{\circ}\text{C}$ i wylewa do form.