



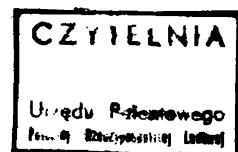
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.06.73 (P. 163559)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979



Int. Cl.²
C08G 18/42

Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Aleksy Potocki, Piotr Penczek,
Ryszard Ostrysz

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk; Instytut
Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kauczków uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kauczków uretanowych.

W znanych dotychczas sposobach kauczuki uretanowe otrzymuje się w wyniku działania na poliestrole i polieterole dwuizocyjanianami, np. dwuizocyjanianem toluilenu i dwuizocyjanianem dwufenylometanu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 60 — 120°C, w środowisku bezwodnym, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego np. azotu, dwutlenku węgla lub argonu, przy czym w niektórych wypadkach stosowane są również katalizatory.

Stosowane poliestrole otrzymuje się przez polikondensację kwasów dwukarboksylowych szeregu alifatycznego, jak adypinowy, sebacynowy z glikolami, jak etylenowy, propylenowy, butylenowy, natomiast polieterole syntetyzowane są na drodze polimeryzacji tlenków alkilenowych, jak tlenek etylenu, propylenu i czterowodorofuran.

W celu otrzymania stałych kauczków uretanowych, sieciowanych dwuizocyjanianami i nadtlennymi, stosuje się niewielki nadmiar wyjściowego polidoliu, po czym do uzyskanego kauczuku stałego dodaje się środek sieciujący w postaci dwuizocyjanianu lub nadtlenu i poddaje się go sieciowaniu pod ciśnieniem, w temperaturze 130—150°C. Stałe kauczuki uretanowe wulkanizowane siarką otrzymuje się stosując w reakcji wyjściowych polidoli z dwuizocyjanianami dodatek małowartościowych przedłużaczy łańcuchów w postaci glikoli,

2

posiadających w bocznych odgałęzieniach nienasycone wiązania. Po dodaniu środka sieciującego w postaci siarki, przyspieszaczy i aktywatorów poddaje się wulkanizacji pod ciśnieniem, w temperaturze 130—150°C. Ciekłe polimery uretanowe otrzymuje się stosując w reakcji nadmiar molowy dwuizocyjanianu, po czym dodaje się glikole, triole, dwuaminy i poddaje procesowi sieciowania w temperaturze 110°C. Termoplastyczne elastomery uretanowe otrzymuje się stosując w reakcji mieszaniny poliestrolu z glikolami lub polieteroli z glikolami.

Znany jest również z opisu patentowego polskiego nr 78 584 sposób wytwarzania roztworów uretanowo-mocznikowych, nadających się do otrzymywania włókien, w którym substratem jest kopolimer blokowy zawierający segmenty oligoestru kwasu tereftalowego o budowie A-T lub T-A-T. Ciężar cząsteczkowy każdego z segmentów wynosi co najmniej 500. Sposób ten jednak nie nadaje się do wytwarzania kauczków uretanowych z uwagi na stosowanie rozpuszczalników i bardzo reaktywnych dwuamin, które praktycznie można poddać reakcji z prepolimerami jedynie w środowisku rozpuszczalnika.

Otrzymane w opisany wyżej sposób kauczuki uretanowe mają małą odporność na hydrolityczne działanie gorącej wody, kwasów i zasad, jak również małą odporność na działanie obciążeń dynamicznych.

Sposób otrzymywania kauczków uretanowych, polegający na tym, że poliestry o budowie liniowej i nieznacznie rozgałęzionej w postaci kopoliestrów blokowych, składających się z segmentów aligiestru alifatycznego A oraz oligoestru kwasu tereftalowego T o budowie A-T lub T-A-T, w których ciężar cząsteczkowy każdego z segmentów wynosi co najmniej 500, poddaje się reakcji poliaddycji z dwuizocyjanianem, jak 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylometanu, dwuizocyjanian tolnilu, dwuizocyjanian 1,5-naftalenu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że reakcję prowadzi się w masie, w temperaturze 60—160°C, przy stosunku molowym grup NCO:OH od 0,98 do 8 moli oraz w czasie koniecznym do uzyskania ciekłego oligomeru uretanowego, to jest 15—60 minut, przy czym dla uzyskania stałych kauczków uretanowych o plastyczności 400—2000 Defo, sieciowanych izocyjanianami i wulkanizowanych siarką, oligomer ten ogrzewa się w temperaturze 80—140°C i w czasie 6—24 godzin, a w celu uzyskania lanych i termoplastycznych elastomerów uretanowych dodaje się do niego małą cząsteczkową przedłużacz łańcucha w ilości określonej stosunkiem molowym grup NCO:OH lub NCO:NH₂ rzędu 1,01 — 1,2 oraz korzystnie katalizator lub ich mieszaninę w ilości 0,001—0,1% wagowego, korzystnie 0,02 — 0,06% wagowego i całość ogrzewa się w czasie 6—24 godzin, w temperaturze 80—110°C, zaś łączna ilość reszt stosowanych kwasów wynosi 8 — 60% wagowych.

Inny sposób otrzymywania kauczków uretanowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60—100°C, w obecności katalizatora lub mieszaniny katalizatorów w ilości 0,001 — 0,1% wagowego oraz małą cząsteczkową przedłużacz łańcucha lub ich mieszaniny, w czasie 3—18 godzin, przy czym stosunek molowy kopoliestru blokowego do małych cząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów zawarty jest w przedziale od 1:0,01 do 1:1.

Zalety sposobu wynalazku polegają na możliwości uzyskania kauczków uretanowych o wysokiej odporności na hydrolityczne działanie gorącej wody, kwasów i zasad, dużej odporności termicznej oraz dużej odporności na działanie obciążeń dynamicznych. Ponadto, otrzymane kauczuki uretanowe charakteryzują się wysoką odpornością na ścieranie i działanie rozpuszczalników organicznych.

Sposób według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Do typowego reaktora z wyposażeniem wprowadza się 10 moli dokładnie odwodnionego kopoliestru blokowego, ogrzewa do temperatury 90°C, dodaje 9,9 mola 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu i ogrzewa w tej temperaturze w czasie 30 minut. Stosuje się kopoliester blokowy uzyskany przez polikondensację kwasu adypinowego z glikolem etylenowym i oligotereftalanem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 600, uzyskanym przez częściową glikolizę odpadów z produkcji folii poliestrowej przy użyciu glikolu etylenowego. Użyty kopoliester blokowy ma ciężar cząsteczkowy 1900, liczbę hydroksylową 54 i liczbę

bę kwasową 1,8. Zawartość oligotereftalanu etylenu w mieszaninie składników wyjściowych wynosi 30% wagowych. Uzyskany ciekły prepolimer wylewa się w podwyższonej temperaturze do hermetycznie zamykanych naczyń i poddaje się sezonowaniu w temperaturze 80°C w ciągu 20 godzin. Uzyskuje się stały kauczuk nadający się do przerobu na typowych urządzeniach przemysłu gumowego.

Przykład II. Do typowego reaktora z wyposażeniem wprowadza się 10 moli dokładnie odwodnionego kopoliestru blokowego, ogrzewa się do temperatury 100°C i dodaje 5 moli eteru alfa-allylowego gliceryny i po dokładnym wymieszaniu wprowadza się 14,85 mola dwuizocyjanianu toluilu przy stosunku wagowym izomerów 2,4 i 2,6 jak 80:20, a następnie ogrzewa przez 1 godzinę. Stosuje się kopoliester blokowy uzyskany przez kondensację oligoestru kwasu adypinowego, glikolu etylowego i glikolu 1,2-propylenowego przy stosunku wagowym glikoli 70:30, o ciężarze cząsteczkowym 1200 i oligotereftalanu etylenu o ciężarze cząsteczkowym 1500, uzyskanego przez częściową glikolizę odpadowego pyłu z produkcji włóknotwórczego wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu za pomocą glikolu 1,2-propylenowego. Użyty kopoliester blokowy ma ciężar cząsteczkowy 2200, liczbę hydroksylową 50 i liczbę kwasową 1,8. Zawartość oligotereftalanu w mieszaninie składników wyjściowych wynosi 20% wagowych. Uzyskany prepolimer, ciekły w podwyższonej temperaturze, zawierający wiązania nienasycone umieszcza się w szczelnych naczyniach i sezonuje w temperaturze 140°C w ciągu 8 godzin. Uzyskuje się stały kauczuk, nadający się do przerobu na typowych urządzeniach przemysłu gumowego.

Przykład III. Do 1 mola dokładnie odwodnionego kopoliestru blokowego dodaje się 0,1% wagowego oktanianu cyny, 4 mole glikolu 1,4-butylenowego. Całość ogrzewa się do 70°C, a następnie intensywnie mieszając dodaje 5,5 mola 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu i wylewa do form oraz poddaje sieciowaniu w temperaturze 120°C, w czasie 24 godzin. Stosuje się rozgałęziony kopoliester blokowy uzyskany przez polikondensację kwasu adypinowego z glikolem dwuetylowym, trójmetylopropanem, przy stosunku ilości glikolu i triolu jak 100:4 i oligotereftalanem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 800. Zawartość oligotereftalanu etylenu w mieszaninie składników wynosi 20% wagowych. Stosuje się oligotereftalan etylenu uzyskany przez glikolizę wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu — odpadów z produkcji folii poliestrowej. Użyty kopoliester blokowy ma ciężar cząsteczkowy 2200, liczbę hydroksylową 49 i liczbę kwasową 1,9.

Przykład IV. Do typowego reaktora z wyposażeniem wprowadza się 10 moli dokładnie odwodnionego kopoliestru blokowego, ogrzewa się do temperatury 120°C, następnie wkrapla się porcjami, intensywnie mieszając, 20 moli dwuizocyjanianu toluilu przy stosunku wagowym izomerów 2,4 i 2,6 jak 67:33 i kontynuuje mieszanie w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Stosuje się kopo-

liester uzyskany przez polikondensację kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i glikolu 1,2-propylenowego, przy stosunku wagowym 90:10, z oligotereftalanem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 1000. Użyty kopoliester blokowy ma ciężar cząsteczkowy 1900, liczbę hydroksylową 54 i liczbę kwasową 1,6. Zawartość oligotereftalanu etylenu w mieszaninie składników wyjściowych wynosi 10% wagowych. Do 1000 g uzyskanego prepolimeru dodaje się w temperaturze 120°C g 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuamino-dwufenylometanu i mieszaninę poddaje sieciowaniu w temperaturze 120°C w ciągu 48 godzin. Uzyskuje się usieciowany elastomer o wysokiej elastyczności i odporności na ściąganie oraz dobrych własnościach użytkowych.

Przykład V. Do mieszalnika wprowadza się 5 moli dokładnie odwodnionego kopoliestru blokowego, ogrzewa do temperatury 60°C i wkrapla intensywnie mieszając, 25 moli dwuizocyjanianu dwufenylometanu, po czym do płynnej jeszcze mieszaniny dodaje się 20 moli glikolu 1,4-butylenowego i proces prowadzi do uzyskania stałego polimeru, który następnie rozdrabnia się lub granuluje. Do wytwarzania elastomerów uretanowych stosuje się kopoliester blokowy uzyskany przez kondensację oligoadypinianu 1,4-butyleno o ciężarze cząsteczkowym 1200 i oligotereftalanu etylenu o ciężarze cząsteczkowym 850, uzyskanego przez częściową glikolizę granulowanych odpadów z produkcji folii poliestrowej za pomocą glikolu 1,4-butylenowego. Zawartość oligotereftalanu etylenu w mieszaninie surowców wyjściowych wynosi 30%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kauczków uretanowych, polegający na tym, że poliestry o budowie liniowej i nieznacznie rozgałęzionej w postaci kopoliestrów blokowych, składających się z segmentów oligoestru alifatycznego (A) oraz oligoestru kwasu tereftalowego (T) o budowie A-T lub T-A-T, w których ciężar cząsteczkowy każdego z segmentów

wynosi co najmniej 500, poddaje się reakcji poliaddycji z dwuizocyjanianem, jak 4,4' — dwuizocyjanian dwufenylometanu, dwuizocyjanian toluilenu, dwuizocyjanian 1,5-naftalenu, **znamienny** 5 tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60 — 160°C, przy stosunku molowym grup NCO:OH od 0,98 do 8 moli oraz w czasie koniecznym do uzyskania ciekłego oligomeru uretanowego, to jest 15—60 minut, czy czym dla uzyskania stałych 10 kauczków uretanowych o plastyczności 400—2000 Defo, sieciowanych izocyjanianami i wulkanizowanych siarką, oligomer ten ogrzewa się w temperaturze 80—140°C i w czasie 6—24 godzin, a w celu uzyskania lanych i termoplastycznych elastomerów uretanowych dodaje się do niego znane 15 małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha w ilości określonej stosunkiem molowym grup NCO:OH lub NCO:NH₂ rzędu 1,01—1,2 oraz krzywnie katalizator lub ich mieszanina w ilości 0,001—0,1% 20 wagowych, korzystnie 0,02—0,06% wagowych i całość ogrzewa się w czasie 6—24 godzin, w temperaturze 80—110°C, zaś łączna ilość reszt stosowanych kwasów wynosi 3—65% wagowych.

2. Sposób wytwarzania kauczków uretanowych, 25 polegający na tym, że poliestry o budowie liniowej i nieznacznie rozgałęzionej w postaci kopoliestrów blokowych składających się z segmentów oligoestru alifatycznego (A) oraz oligoestru kwasu tereftalowego (T) o budowie A-T lub T-A-T, w 30 których ciężar cząsteczkowy każdego z segmentów wynosi co najmniej 500, poddaje się reakcji poliaddycji z dwuizocyjanianem, jak 4,4 — dwuizocyjanian dwufenylometanu, dwuizocyjanian toluilenu, dwuizocyjanian 1,5-naftalenu, **znamienny** 35 tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60 — 100°C, w obecności katalizatora lub mieszaniny katalizatorów w ilości 0,001—0,1% wagowych oraz małowcząsteczkowego przedłużacza łańcucha lub ich mieszaniny, w czasie 3—18 przy czym stosunek 40 molowy kopoliestru blokowego do małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów zawarty jest w przedziale od 1:0,01 do 1:1.