



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

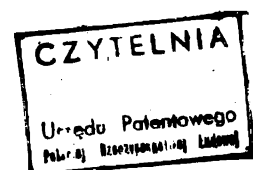
Zgłoszono: 06.07.78 (P. 208215)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 29.04.1983

Int. Cl.⁸ C08G 18/83



Twórcy wynalazku: Bogumiła Masiulanis, Aleksy Potocki

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania termoplastycznych elastomerów uretano- wych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania termoplastycznych elastomerów uretanowych, mających zastosowanie do wytwarzania, przez wtrysk lub wytłaczanie, różnorodnych części maszyn, a w szczególności wyrobów cienkościennych, jak węże lub folia.

Z dotychczas znanych sposobów otrzymywania termoplastycznych elastomerów uretanowych najbardziej zbliżonymi do naszego są sposoby podane w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3,358,052 i Wielkiej Brytanii nr 1,056,087.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. kompozycja poliuretanowa oparta jest na syntezie poliesterodiolu lub polieterodiolu, o masie molowej co najmniej 800, z dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w obecności 1,4 butandiolu, przy zachowaniu stosunku grup izocyjanianowych do wodorotlenowych wynoszącym od 1—1,3, a stosunku molowym małowocząsteczkowego glikolu do polimerycznego glikolu wynoszącym od 2—3,33. Kompozycja poliuretanowa otrzymana sposobem wg publikacji zawiera substancje modyfikujące jego własności przetwórcze w postaci polietylenu i/lub polistyrenu, o masie molowej 2000—5000, w ilości 0,2—5% wagowo.

Polietylen i/lub polistyren wprowadzane są bądź w trakcie syntezy kompozycji poliuretanowej, przez wymieszanie z poliesterodiolem lub polieterodiolem, bądź przez wymieszanie z gotowym poliuretanem w walcierce lub w mikserze.

2

Według opisu patentowego Wielkiej Brytanii, termoplastyczny elastomer uretanowy oparty jest na syntezie polieterodiolu, o masie molowej co najmniej 500 i 1,4 butandiolu z dwuizocyjanianem dwufenylometanu, przy ogólnym stosunku grup izocyjanianowych do wodorotlenowych wynoszącym >1 , a stosunku molowym małowocząsteczkowego glikolu do polieteru wynoszącym od 0,1—3. Jako substancje modyfikujące własności zastosowano mieszaninę około 2% wagowo oleju silikonowego i około 1% wagowo dwusiarczku molibdenu, którą wprowadza się do mieszaniny polieterodiolu i butandiolu, poddanej następnie działaniu dwuizocyjanianu.

Niedogodnością tej metody jest to, że otrzymane z poliuretanów wyroby, złożone bezpośrednio po przetwórstwie, a nie pokryte środkiem antyadhezyjnym, ulegają wzajemnemu sklejanu się lub przyklejaniu do podłoża. Jest to szczególnie istotne przy produkcji poliuretanowej folii metodą rodmuchu. Stosowany jako substancja modyfikująca własności poliuretanu polietylen i/lub polistyren poprawia płynięcie poliuretanu i obniża temperaturę przetwórstwa, nie zapewnia jednak niesklejalności uformowanych wyrobów, zwłaszcza ogrzanych i będących pod naciskiem.

Natomiast wprowadzony do poliuretanu dwusiarek molibdenu i olej silikonowy, w/g opisu patentowego angielskiego, wprowadza działającą przeciw sklejanu się uformowanych wyrobów,

jednak obecność dwusiarczku molibdenu obniża odporność poliuretanu na hydrolizę, pod działaniem gorącej wody lub pary, a olej silikonowy prowadzi do zakłócenia procesu przetwórstwa, szczególnie wtryskowego, na skutek występowania poślizgu ślimaka w cylindrze.

Celem wynalazku jest sposób otrzymania termoplastycznych elastometrów uretanowych, pozbawionych w/w niedogodności.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę, o temperaturze 60–160°C, składającą się z poliestro i/lub polieterodioli i/lub poli-ε-kaprolaktonodioli, o masie molowej co najmniej 800, dwuizocyjanianów i małowartościowych przedłużaczy łańcuchów, wylewa się na taśmę lub płytę pokrytą środkiem antyadhezyjnym i wygrzewa w temperaturze 80–120°C przez okres 0,5–20 godzin, a po ochłodzeniu do temperatury od 30 do 50°C i rozdrobnieniu, sezonuje w temperaturze 90°C przez 18 godzin lub kilka dni w temperaturze pokojowej, po czym miele na granulacie 2,5–6 mm.

Ogólny stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych, pochodzących od polimerycznych glikoli i glikoli małowartościowych wynosi od 0,98–1,2, a stosunek molowy diolu małowartościowego do poliestrodiołu lub polieterodioli wynosi od 1 do 10.

Jako substancji modyfikującej własności przetwórcze i uniemożliwiającej samosklejalność termoplastycznych elastomerów uretanowych dodaje się, w trakcie syntezy, w końcowym etapie mieszania reagentów bądź do gotowego granulatu, amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, w ilości od 0,5–5% wagowych w stosunku do masy wszystkich reagentów.

Jako dwuizocyjanian stosuje się 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu lub mieszaninę 2,4- i 2,6-dwiizocyjanianu toluilenu.

Jako przedłużaczy łańcuchów stosuje się glikole alifatyczne, zawierające od 2 do 10 atomów węgla w łańcuchu, zawierające I i/lub I- i II-rzędową grupę wodorotlenową, jak 1,4 butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,6-heksanodiol lub ich mieszaninę.

Użyty do syntezy poliestrodioł otrzymuje się z kwasu adypinowego i/lub ftalowego i glikoli alifatycznych, zawierających od 2–10 atomów węgla w łańcuchu, z I- i/lub I- i II-rzędowymi grupami wodorotlenowymi.

Jako polieterodioli używa się polialkilenotereftaliki, jak np. poli-1,2-oksypropyleno-/glikol.

Inny sposób wg wynalazku polega na tym, że do prepolimeru, otrzymanego w temperaturze 60–160°C, w czasie 0,1–1,5 godzin korzystnie w temperaturze 60–100°C, przy czasie dłuższym od 0,5 godziny, z poliestro i/lub polieterodioli i/lub poli-ε-kaprolaktonodioli, o masie molowej co najmniej 800 i nadmiaru dwuizocyjanianu, dodaje się małowartościowe glikole lub ich mieszaninę. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się na taśmę lub płytę pokrytą środkiem antyadhezyjnym i wygrzewa w temperaturze 80–120°C, w warstwie nie grubszej niż 20 mm, przez okres 0,5–20 godzin, a po ochłodzeniu do temperatury 30–50°C, wstępnym

rozdrobnieniu, sezonuje w temperaturze 90°C przez 18 godzin, po czym miele na granulacie 2,5–6 mm.

Stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych, pochodzących od polimerycznych glikoli i glikoli małowartościowych, wynosi od 0,98–1,2, a stosunek molowy glikoli małowartościowych do polimerycznych wynosi od 1 do 10.

Jako substancji modyfikującej własności przetwórcze poliuretanu i uniemożliwiającej jego samosklejalność dodaje się, w trakcie syntezy, w momencie po wymieszaniu prepolimeru z glikolami lub do granulatu poliuretanu, amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, w ilości od 0,5 do 5% wagowo w stosunku do masy wszystkich reagentów.

Do syntezy stosowane są poliestrodiole, polieterodiole, dwuizocyjaniany i glikole; te same jak przy sposobie pierwszym.

W czasie badań stwierdzono, że amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, dodawany zarówno w trakcie syntezy jak i do granulatu poliuretanowego, posiada zdolność migrowania na powierzchnię wyrobu, co uniemożliwia samosklejanie się uformowanej folii lub innych detali.

Właściwości tej nie posiadają stosowane w doświadczeniach inne substancje, takie jak parafina, eter fenyl-glicydylowy, wosk polietylenowy, a w związku z tym, nie zmniejszają one samosklejalności wyrobów z poliuretanów.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na tym, że otrzymane z poliuretanu różnorodne części maszyn i artykuły techniczne, a w szczególności wytłaczane wyroby cienkościenne, np. folia czy węże, nie ulegają po uformowaniu i zwinięciu, samosklejeniu.

Stosowany jako substancja modyfikująca amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, nie stwarza również zagrożenia z tytułu bezpieczeństwa i higieny pracy w procesie przetwórstwa poliuretanu, w przeciwieństwie do innych stosowanych sposobów, jak nadmuch na wyroby z poliuretanu zawiesziny oleju silikonowego w bardzo lotnym rozpuszczalniku lub nadmuch aerosilu, czy powietrza z zawiesiną talku. Ponadto dodatek amidu kwasu stearynowego i etylenodwuaminy nie obniża własności wytrzymałościowych i odporności na hydrolizę, jak również nie zmniejsza zdolności przyklejania poliuretanu do innych materiałów.

Zaletą sposobu w przypadku prowadzenia prepolimeryzacji w temperaturze poniżej 100°C jest to, że uzyskuje się zachowanie stabilności, zarówno prepolimeru jak i własności końcowego produktu.

Sposoby według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. W jednym ze zbiorników agregatu dozującego-mieszającego umieszczono 50 kg poliestrodiołu o masie molowej 2000, otrzymanego z kwasu adypinowego i glikoli etylenowego i 1,2-propylenowego, ogrzano do temperatury 135°C i suszono pod ciśnieniem 5–10 Tr przez 4 godziny, po czym obniżono temperaturę do 100°C. W drugim ze zbiorników stopiono 19 kg czystego 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu, który utrzymywa-

no w temperaturze 60°C. W trzecim zbiorniku umieszczono ok. 6–8 kg 1,4-butanodiolu, który ogrzewano do temperatury 90°C, suszono przy mieszaniu pod ciśnieniem 5–10.133,322 Pa przez 2–3 godziny, po czym obniżono temperaturę do 60°C.

Przez regulację obrotów ustalono następującą wydajność pomp dozujących

poliestrodioł	114 g/6 sek
1,4-butandiol	16,2 g/6 sek
4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu	69,7 g/6 sek.

Mieszaninę surowców, wylaną z głowicy, ogrzewano w temperaturze 100–110°C przez 20–30 min i po schłodzeniu do temperatury 40–50°C cięto na kawałki 30×30 mm. Tworzywo wysezonowane następnie przez 18 godzin w temperaturze ca 90°C lub przez kilka dni w temperaturze pokojowej, mielono w młynie nożowym i do granulatu dodawano po 15 g amidu kwasu stearynowego i etylenodwuaminy na każdy kilogram tworzywa. Mieszaninę przeprowadzono w mieszalniku żetowym. Tak przygotowany granulát, chroniony przed dostępem wilgoci, można przetwarzać przez wtrysk i wytłaczanie, na wyroby nie ulegające samosklejeniu. Uformowany wtryskowo poliuretan wykazuje twardość ok. 86°ShA, wytrzymałość na rozciąganie 270–300 · 98066,5 Pa.

Przykład II. Do 100 l zbiornika-autoklawu agregatu dozująco-mieszającego załadowano 45 kg poli-/1,2-oksypropyleno-/ glikolu o masie molowej 200, $L_{OH}=56,1$. Surowiec ogrzano do 110°C i utrzymywano pod ciśnieniem 5–10 · 133,322 Pa w czasie 4–5 godzin, przy ciągłym mieszaniu dla dobrego wysuszenia. Następnie podniesiono temperaturę polieteroglikolu do 135°C i dodano 37,1 kg stopionego 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 65°C. Mieszanie reagentów kontynuowano ogrzewając przez 15 min. do uzyskania temp. 130–135°C, a następnie schłodzono prepolimer do temperatury 90°C.

W drugim zbiorniku agregatu przygotowano przez stopienie i wysuszenie pod ciśnieniem 5–10 · 133,322 Pa przy mieszaniu w czasie 2–3 godzin 30 kg 1,6-heksandiolu, którego temperaturę obniżono następnie do 60°C. Ustalono obroty pomp dozujących, odpowiadające żądanej wydajności:

prepolimer	— 156,5 g/6 sek
1,6-heksandiol	— 20 g/6 sek.

Mieszaninę reakcyjną, wylaną z głowicy, wygrzewano na płytach, dla dokończenia reakcji, przez 30 min., w temp. 100°C, po czym po ochłodzeniu, krojono na kawałki 30×30 mm. Tworzywo wysezonowane przez 18 godzin w temperaturze 90°C lub przez kilka dni w temperaturze pokojowej, mielono w młynie nożowym na granulát 2,5–6 mm i mieszano z dodatkiem 15 g amidu kwasu stearynowego i etylenodwuaminy na każdy kilogram granulatu. Tak przygotowany granulát daje po wtrysku lub wytłaczaniu, wyroby odporne na samosklejanie i nie ulegające hydrolizie pod działaniem gorącej wody. Twardość poliuretanu — 85°ShA, wytrzymałość na rozciąganie — 160 do 170 · 98066,5 Pa.

Przykład III. Do 1 kg poliestrodiołu z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego ($M \cong 2000$), wysuszonego i ogrzanego do temperatury 85°C, dodaje się 670 g dwuizocyjanianu toluilenu (mieszanina izomerów 2,4- i 2,6). Reakcję prowadzi się przez 30 minut w temperaturze 90–95°C, a następnie dodaje się 326,3 g ogrzanej do 60°C mieszaniny 1,6-heksanodiolu i 1,4-butanodiolu, w stosunku molowym 2:1, po czym, przy intensywnym mieszaniu, dodaje się 20 g amidu kwasu stearynowego i etylenodwuaminy. Masę wylewa się na tace i wygrzewa w temperaturze 100–110°C przez 16 godzin. Po schłodzeniu, poliuretan rozdrabnia się wstępnie i dalej miele w młynie nożowym na granulát do przetwórstwa przez wtrysk lub wytłaczanie.

Przykład IV. Do 0,5 kg poli-/1,2-oksypropyleno-/glikolu ($M=2000$), wysuszonego i ogrzanego do temperatury 110°C, dodaje się 812,5 g stopionego 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu o temp. 60°C i reakcję prowadzi się w temperaturze 100°C w czasie 1 godziny. Następnie do prepolimeru z nadmiarem dwuizocyjanianu dodaje się mieszaninę 625 g poli-/ε-kaprolaktano-/diolu ($M=1250$) i 225 g 1,4-butanodiolu o temperaturze 60°C, po czym 20 g amidu kwasu stearynowego i etylenodwuaminy. Masę wylewa się na tace i wygrzewa w temp. 110°C przez 5 godzin. Po ochłodzeniu rozdrabnia się poliuretan na granulát do wtrysku i wytłaczania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania termoplastycznych elastomerów uretanowych, polegający na reakcji, w temperaturze 60–160°C, poliestro i/lub polieterodiolu i/lub poli-ε-kaprolaktonodiolu, o masie molowej co najmniej 800, dwuizocyjanianów i małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów w postaci glikoli lub ich mieszaniny, z dodatkiem substancji modyfikującej własności poliuretanów, którą wprowadza się do układu reakcyjnego lub do gotowego produktu w czasie rozdrabniania, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się przy ogólnym stosunku grup izocyjanianowych do wodorotlenowych, pochodzących od polimerycznych glikoli i glikoli małowcząsteczkowych, wynoszącym od 0,98–1,2, a stosunku molowym diolu małowcząsteczkowego do poliestro i/lub polieterodiolu i/lub poli-ε-kaprolaktonodiolu wynoszącym od 1 do 10, ponadto jako substancję modyfikującą własności poliuretanów stosuje się amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, w ilości 0,5–5% wagowo w stosunku do masy wszystkich reagentów, przy czym amid wprowadza się w końcowym etapie syntezy lub do granulatu poliuretanu.

2. Sposób otrzymywania termoplastycznych poliuretanów polegający na syntezie prepolimeru z małowcząsteczkowymi glikolami lub ich mieszaniną, z dodatkiem substancji modyfikującej własności poliuretanów wprowadzanej do układu reakcyjnego lub do gotowego produktu w czasie rozdrabniania, przy czym prepolimer otrzymuje się, w temperaturze 60–160°C i w czasie od 0,1 do 1,5 godziny z poliestro i/lub polieterodiolu i/lub poli-ε-kaprolaktonodiolu i nadmiaru dwuizocyja-

nianu, **znamienny tym**, że przy syntezie prepolimeru, w czasie większym od 0,5 godzin korzystnie stosuje się temperaturę 60—100°C, zachowując stosunek grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych, pochodzących od polimerycznych glikoli i glikoli małowazasteczkowych wynoszącym od 0,98—1,2, a stosunku molowym glikoli małowazastecz-

kowych do polimerycznych wynoszącym od 1 do 10, ponadto jako substancję modyfikującą własności poliuretanów stosuje się amid kwasu stearynowego i etylenodwuaminy, w ilości 0,5—5% wagowo w stosunku do masy wszystkich reagentów, przy czym amid wprowadza się w końcowym etapie syntezy lub do granulatu poliuretanu.