

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

93392

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.10.74 (P. 175063)

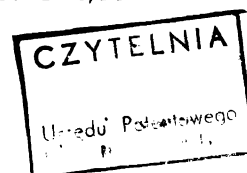
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKPC08g 22/10

Int. Cl.²
C08G 18/30



Twórcy wynalazku: Antoni Zochniak, Jerzy Ossowski, Aldona Kwiatek,
Ludomir Tokarzewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski, Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania konstrukcyjnych żywic poliuretanowych o polepszonych właściwościach użytkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliuretanów typu tworzyw konstrukcyjnych o ulepszonych właściwościach użytkowych.

Od dawna znane tworzywa poliuretanowe mają wielostronne zastosowanie, zarówno jako tworzywa konstrukcyjne sztywne, jak i elastomery kauczukopodobne, pianki sztywne i miękkie, włókna syntetyczne, kleje i inne. Poza wielofunkcyjnymi izocyjanianami do syntezy poliuretanów stosuje się wielofunkcyjne alkohole bądź w postaci czystych glikoli monomerycznych, bądź ich pochodnych jak poliestrole czy polieterole. Od doboru komponentów zarówno typu glikolowego jak i odnośnych izocyjanianów, stosowanych w procesie poliaddycji, a także od sposobu prowadzenia tego procesu, zależą właściwości uzyskiwanych produktów. W pierwszym jednak rzędzie dobór surowców determinuje ich przeznaczenie i kierunki aplikacyjne.

Dotychczasowe sposoby otrzymywania konstrukcyjnych żywic poliuretanowych polegały głównie na tym, że do ich syntezy stosowano poliestrole lub polieterole o masie cząsteczkowej od 1000 do 4000. Sposoby te są skomplikowane technologicznie, a ponadto stosunkowo pracochłonne i kosztowne.

Celem wynalazku jest usunięcie dotychczasowych trudności, uproszczenie technologii wytwarzania oraz uzyskanie żywic poliuretanowych o polepszonych właściwościach fizykomechanicznych. Cel ten został osiągnięty dzięki zastosowaniu sposobu stanowiącego przedmiot niniejszego wynalazku.

Istota wynalazku polega na tym, że do otrzymywania nowych konstrukcyjnych żywic poliuretanowych stosuje się estry glikolu trójetylenowego z kwasem glikolowym, tioglikolowym lub mlekowym oraz wielofunkcyjne izocyjaniany, które to komponenty w stosunkach stechiometrycznych wprowadza się w reakcję w roztworze toluenowym, w temperaturze wrzenia układu, w przeciągu 3–15 godzin, stosując energiczne mieszanie.

Dzięki zastosowaniu takiego sposobu można uzyskać konstrukcyjne żywice poliuretanowe o znacznie polepszonych właściwościach fizykomechanicznych.

Do syntezy według wynalazku stosuje się glikolan glikolu trójetylenowego, tioglikolan glikolu trójetylenowego oraz mleczan glikolu trójetylenowego. Wymienione estry uzyskuje się z ogólnie dostępnych surowców, a ich synteza jest jednooperacyjna i nieskomplikowana, polegająca na elementarnej reakcji estryfikacji. Najłatwiej i najszybciej przebiega reakcja estryfikacji glikolu trójetylenowego za pomocą kwasu tioglikolowego, najwolniej

zachodzi w przypadku użycia do procesu kwasu mlekowego lub p-hydroksybenzoesowego. Wymienione estry otrzymuje się według klasycznych metod w reaktorze z nasadką azeotropową i chłodnicą zwrotną, przy zastosowaniu od 1,0 do 1,5% dodatku kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora, w przeliczeniu na surowiec glikolowy.

Powyższe estry stanowią komponenty do syntez poliuretanów, wespół z dwu- lub trójfunkcyjnymi izocyjanianami. Otrzymywanie tych poliuretanów prowadzi się ze stechiometrycznie dobraną ilością koreagentów, najlepiej w toluenie, bez współudziału katalizatora. W obecności katalizatora reakcja biegnie za szybko, co wpływa ujemnie na wielkość masy cząsteczkowej polimerów i w konsekwencji na ich wskaźniki wytrzymałościowe.

Przykład I. 17,4 g (0,1 mola) 2,4-toluenodwuiizocyjanianu i 29,8 g (0,1 mola) tioglikolanu glikolu trójetylenowego ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem 80 cm³ toluenu przez okres 15 godzin. Całość miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego. W podanym okresie następuje wytrącenie osadu żywicy, który po zakończeniu procesu odfiltruje się, przemywa toluenem i suszy. Żywica ma barwę żółtą i otrzymywana jest z wydajnością 84%. Żywicę można prasować w stalowych formach, pod ciśnieniem 300 at w temperaturze 120°C. Wypraski z otrzymanej żywicy są nierozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczają się na gorąco tylko w nitrobenzenie, anilinie i fenolu. Średnia masa cząsteczkowa żywicy wynosi około 8600. Jej nasiąkliwość pod wpływem wody wynosi po upływie 45 dni tylko 1,5%. Ubytek masy żywicy w temperaturze 290°C w atmosferze powietrza wynosi tylko 4,2% mimo, że jej temperatura mięknięcia według Vicata nie jest wysoka i wynosi 48°C. Stała dielektryczna żywicy waha się około 2,8, a współczynnik stratności dielektrycznej wynosi 0,01. Wytrzymałość na rozciąganie wyprasek żywicy wynosi 266 kG/cm² przy wydłużeniu względnym 4%. Twardość wyprasek opisywanej żywicy wynosi 18 kG/mm².

Przykład II. 22,6 g (0,1 mola) glikolanu glikolu trójetylenowego i 17,4 g (0,1 mola) 2,4-toluenodwuiizocyjanianu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w roztworze 80 cm³ toluenu w przeciągu 10 godzin, stosując energiczne mieszanie. W podanym czasie wytrąca się żywica w postaci żółtego proszku, z wydajnością 92%. Żywica jest nierozpuszczalna na gorąco w benzenie i fenolu. Jej masa cząsteczkowa wynosi około 9100. Temperatura mięknięcia według Vicata wynosi 47°C. Żywicę można formować pod ciśnieniem 3000 kG/cm² w temperaturze 195°C. Wytrzymałość na rozciąganie kształtek z omawianej żywicy wynosi 480 kG/cm² przy wydłużeniu względnym 6%, a jej wytrzymałość na zginanie sięga 817 kG/cm². Twardość żywicy według Brinella wynosi 22 kG/mm². Dodatek mączki drzewnej poprawia jeszcze wytrzymałość żywicy. Z dodatkiem 40% mączki drzewnej temperatura formowania żywicy pod ciśnieniem 350 kG/cm² wynosi około 125°C.

W przypadku dodatku 60% mączki drzewnej temperatura formowania pod podanym ciśnieniem jest wyższa i wynosi 150°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania konstrukcyjnych żywic poliuretanowych o polepszonych właściwościach użytkowych, z n a m i e n n y t y m, że do ich syntezy stosuje się estry glikolu trójetylenowego z kwasem glikolowym, tioglikolowym lub mlekowym oraz wielofunkcyjne izocyjaniany aromatyczne, które to komponenty w stosunkach stechiometrycznych wprowadza się w reakcję w roztworze toluenowym, w temperaturze wrzenia układu, w przeciągu 3–15 godzin, przy energicznym mieszanii.