



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

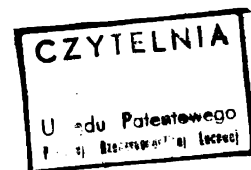
Zgłoszono: 12.07.76 (P. 191134)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C08G 18/10



Twórcy wynalazku: Bogumiła Masiulanis, Aleksy Potocki

Uprawniony z patenu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania elastomerów uretanowych, dobrze rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych. Roztwory tych poliuretanów mogą być stosowane do pokrywania tkanin, drewna i innych materiałów.

Dotychczas znanych jest kilka sposobów otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych. Znany z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2.871.218 sposób otrzymywania liniowych poliuretanów rozpuszczalnych w dwumetyloformamidzie polega na reakcji liniowych poliesterów zakończonych grupami OH o ciężarze molowym 600—1200, z dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w obecności nasyconego glikolu, posiadającego na końcowych atomach węgla grupy OH. Reakcję prowadzi się przy równomolowej ilości grup izocyjanianowych i hydroksylowych. Niedogodnością tego sposobu jest ograniczenie stosowanych surowców wyjściowych do poliesterów o ciężarze molowym od 600 do 1200.

Sposób otrzymywania poliuretanów rozpuszczalnych m. in. w octanie etylu i metyloetyloketonie, znany z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3.015.650, polega na reakcji poliesteru zakończonego grupami OH, o ciężarze molowym 250—2500, zwłaszcza 330—800, otrzymywanego z kwasu orto-, izo-, lub tere-ftalowego i nasyconego diolu alifatycznego, zawierającego w łańcuchu boczne grupy alkilowe lub alkoksylowe, i nasyconego glikolu alifatycznego C₂ — C₁₀ z dwuizocyjanianem aromatycznym. Jednostopniowa synteza poliuretanu przebiega w temperaturze 100°C, przy równomolowej ilości dwuizocyjanianu i reagentów z grupami OH, oraz stosunku molowym poliesteru do dwuizocyjanianu

2

wynoszącym od 1:1,1 do 1:4. Tak otrzymane elastomery są trudno przetwarzalne metodami właściwymi dla tworzyw termoplastycznych.

Znany jest również z opisu patentowego USA nr 3.684.770 sposób otrzymywania segmentowych elastomerów poliuretanowych rozpuszczalnych m. in. w dwumetyloformamidzie i mieszaninie dwumetyloformamidu z cykloheksanem, oparty na syntezie dwustopniowej. Sposób ten polega na reakcji glikolu polipropylenowego o ciężarze molowym 800—3500 z 4,4 — dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w temperaturze 60—180°C. Do otrzymanego prepolimeru, w zakresie temperatur jak w pierwszym stadium, dodaje się mieszaninę poliestrodiołu o ciężarze molowym od 800 do 2300, otrzymanego z kwasu adypinowego i 1,4 -butandiolu, oraz glikolu o ciężarze molowym poniżej 300, zwłaszcza 1,4 butandiolu, względnie mieszaninę poliwęglanu heksandiolu i glikolu o ciężarze molowym poniżej 300, zwłaszcza 1,4 butandiolu. Stosunek grup NCO do OH wynosi 0,95:1,1.

Zastosowane w powyższym sposobie równoczesne dodanie do prepolimeru, zawierającego nadmiar dwuizocyjanianu, poliesteru i glikolu powoduje trudności w uzyskaniu rozpuszczalnych elastomerów poliuretanowych, zwłaszcza przy dużym stosunku molowym glikolu do poliesteroglikolu, co z kolei warunkuje otrzymanie polimeru o dużej trwałości.

Sposób otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych, oparty na dwustopniowej syntezie z wykorzystaniem polidiodli, dwuizocyjanianów i glikoli małowcząstkowych, w którym pierwszy etap prowadzi się

w temperaturze powyżej 60°C, według wynalazku charakteryzuje się tym, że na poliestrodiole o ciężarze molowym od 1800—2300, otrzymane z kwasu adypinowego i glikolu lub mieszaniny glikoli alifatycznych, działa się w temperaturze 60—130°C i w czasie 15—90 minut, dwuizocyjanianami, korzystnie 4,4' — dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w ilości 2,5 do 6 moli na 1 mol poliestrodiołu, po czym otrzymany prepolimer ochładza się do temperatury 90—100°C, dodaje przedłużacz łańcucha w postaci małowcząstkowego glikolu lub mieszaniny glikoli, o temperaturze 25—60°C, całość miesza 30—60 sekund, a następnie żelującą masę usuwa z reaktora i ogrzewa 30—60 minut. W opisanym sposobie stosunek grup czynnych reagentów NCO do OH wynosi 0,98 do 1,03, a stosunek molowy poliestrodiołu do przedłużacza łańcucha, to jest glikolu, wynosi od 1—1,5 do 1:5.

Jako poliestrodiole stosuje się poliestrodiole otrzymane z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego lub 1,4-butylenowego lub 1,2-propylenowego względnie poliestrodiole otrzymane z kwasu adypinowego i mieszaniny tych glikoli.

Jako przedłużacze łańcucha stosuje się glikole z I-rzędowymi grupami OH jak 1,4—butandiol, 1,6-heksandiol lub ich mieszaninę, względnie mieszaninę glikolu z I-rzędowymi grupami OH, np. 1,4—butandiolu, z glikolem z II-rzędowymi grupami OH, np. 1,2 — propandiolu, 1,3 — butandiolu, przy czym stosunek molowy glikolu zawierającego I-rzędowe grupy OH do glikolu zawierającego II-rzędowe grupy OH zawarty jest w granicach od 1,5 — 1 do 15:1.

Korzystne jest, dla otrzymania twardych elastomerów uretanowych, zastosowanie w reakcji poliestrolu otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu z II-rzędowymi grupami OH, oraz przedłużacza łańcucha w postaci mieszaniny glikolu z I-rzędowymi grupami OH i glikolu z II-rzędowymi grupami OH.

Drugi sposób otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych, polegający na dwustopniowej syntezie z wykorzystaniem polidioli, dwuizocyjanianów i glikoli małowcząstkowych, w którym pierwszy etap prowadzi się w temperaturze powyżej 60°C, według wynalazku charakteryzuje się tym, że na polieterodiol o ciężarze cząsteczkowym 1000—2000, otrzymany z tlenku 1,2-propylenu, działa się, w temperaturze 60—130°C i w czasie 15 — 90 minut dwuizocyjanianem, korzystnie 4,4' — dwuizocyjanianem dwufenylometanu w ilości 2,5 do 6 moli dwuizocyjanianu na 1 mol polieterodiołu, po czym otrzymany prepolimer schładza się do temperatury 90—100°C, dodaje małowcząstkowy glikol lub mieszaninę glikoli o temperaturze 25—60°C, całość miesza 30—60 sekund, a następnie żelującą masę usuwa z reaktora i ogrzewa 30—60 minut. W powyższym sposobie stosunek grup czynnych reagentów NCO do OH wynosi 0,98—1,03, a stosunek molowy poliestrodiołu do glikolu wynosi od 1—1,5 do 1—5.

Jako przedłużacze łańcucha stosuje się glikole małowcząstkowe z I-rzędowymi grupami OH, jak 1,4—butandiol, 1,6—heksandiol lub ich mieszaninę, względnie mieszaninę glikolu z I-rzędowymi grupami OH, np. 1,4—butandiolu z glikolem z II-rzędowymi grupami OH, np. 1,2-propandiolu lub 1,3—butandiolu, przy czym stosunek molowy glikolu zawierającego I-rzędowe grupy OH do glikolu zawierającego II-rzędowe grupy OH zawarty jest w granicach od 1,5—1 do 15—1.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na możliwości otrzymania produktów stabilnych w czasie przechowywania,

które oprócz nanoszenia na inne materiały w postaci roztworów można stosować w postaci stopionej i przerabiać je metodami właściwymi dla tworzyw termoplastycznych jak np. wtrysk, wytłaczanie, prasowanie.

Zastosowana w sposobie synteza dwustopniowa, w przeciwieństwie do syntezy jednostopniowej, umożliwia otrzymanie rozpuszczalnych elastomerów uretanowych o dużym zakresie twardości od 65° do 95° ShA, opartych na polieterodiolach bądź poliestrodiołach o ciężarze cząsteczkowym ca 2000.

Przykład I. Do 1000 g polieterodiołu opartego na tlenku 1,2-propylenu o c. cząsteczkowym 2000, $L_{OH} = 56,1$, odwodnionego i ogrzanego do 100°C dodaje się 412,5 g czystego 4,4' — dwuizocyjanianu dwufenylometanu, ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 125°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie schładza się zawartość reaktora do temperatury 100°C i dodaje 136 g 1,6-heksandiolu o temperaturze 60°C. Po wymieszaniu w ciągu 1 minuty wylewa się zawartość reaktora na tacę pokrytą cienką warstwą smaru silikonowego i wygrzewa w suszarce w temp. 110°C przez 30 minut. Otrzymany tak poliuretan o twardości ok. 80° Sh A jest dobrze rozpuszczalny w tetrahydrofuranie, dwumetyloacetamidzie, dwumetyloformamidzie i jego mieszaninie z metyloetyloketonem i acetonem, w mieszaninie dwumetyloformamidu z etanolem.

Przykład II. Do 1000 g poliestroglikolu o c. cząsteczkowym 2000, otrzymanego z kwasu adypinowego oraz glikolu etylenowego i 1,2-propylenowego po jego odwodnieniu i ogrzaniu do temperatury 90°C dodaje się 312,5 g czystego 4,4' — dwuizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 60°C i po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 90°C utrzymuje się w tych warunkach przez jedną godzinę. Następnie dodaje się 67,5 g 1,4-butandiolu i po dobrym wymieszaniu w czasie ok. 1 minuty, wylewa się produkt na tacę pokrytą smarem silikonowym i wygrzewa 1 godzinę w temp. 110°C. Otrzymany tak elastomer o twardości ok. 65° ShA jest dobrze rozpuszczalny w tetrahydrofuranie, w dwumetyloacetamidzie, dwumetyloformamidzie i jego mieszaninie z metyloetyloketonem i acetonem.

Przykład III. Do 1000 g poliestroglikolu o c. cząsteczkowym 2000 otrzymanego z kwasu adypinowego oraz glikolu etylenowego i 1,2-propylenowego, odwodnionego i ogrzanego do 65°C dodaje się 750 g czystego 4,4' — dwuizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 60°C i utrzymuje się mieszanie w temperaturze 70°C — 80°C przez 1 godzinę. Następnie prepolimer ogrzewa się do temperatury 90°C i dodaje się mieszaninę 135 g 1,4-butandiolu i 90 g 1,3-butandiolu o temperaturze ca 25°C. Po dobrym wymieszaniu w czasie około 30 sek. wylewa się mieszaninę reakcyjną na tacę i wygrzewa w temp. 110°C przez 30 minut. Otrzymany tak elastomer o twardości 93° Sh A jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie i jego mieszaninie z metyloetyloketonem i acetonem.

Przykład IV. Do 950 g wysuszonego poliestroglikolu o ciężarze cząsteczkowym 1900 i liczbie hydroksylowej, 59,1, otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, ogrzanego do temperatury 90°C, dodaje się 212 g czystego 4,4' — dwuizocyjanianu dwufenylometanu o temperaturze 60°C. Przy ciągłym mieszananiu utrzymuje się temperaturę 70—80°C przez 30 minut, po czym dodaje się 76,5 g 1,4-butandiolu o temperaturze pokojowej. Po dobrym wymieszaniu w czasie około 1 minuty wylewa się żelujący produkt na tacę i wygrzewa 1 godzinę w tem-

5

peraturze 110°C. Otrzymany tak elastomer o twardości 86° Sh A jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie i jego mieszaninie z metyloetyloketonem i acetonem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych, polegający na dwustopniowej syntezie z wykorzystaniem polidioli, dwuizocyjanianów i glikoli małowcząstkowych, w którym pierwszy etap prowadzi się w temperaturze powyżej 60°C, **znamienny tym**, że na poliestrodiol o ciężarze molowym 1800—2300, otrzymany z kwasu adypinowego i glikolu lub mieszaniny glikoli alifatycznych, działa się w temperaturze 60—130°C i w czasie 15—90 minut dwuizocyjanianem, korzystnie 4,4' — dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w ilości 2,5 do 6 moli na 1 mol poliestrodiolu, po czym otrzymany prepolimer schładza się do temperatury 90—100°C, dodaje przedłużacz łańcucha w postaci małowcząstkowego glikolu lub mieszaniny glikoli, o temperaturze 25—60°C, całość miesza 30 — 60 sekund, a następnie żelującą masę usuwa się z reaktora i ogrzewa 30—60 minut, przy czym stosunek grup czynnych reagentów NCO do OH wynosi 0,98 do 1,03, a stosunek molowy poliestrodiolu do glikolu wynosi od 1:1,5 do 1:5.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliestrodiole otrzymane z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego lub 1,4 -butylenowego lub 1,2 propylenowego względnie poliestrodiole otrzymane z kwasu adypinowego i mieszaniny tych glikoli.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przedłużacze łańcucha stosuje się glikole z I-rzędowymi grupami OH jak 1,4 butandiol, 1,6 heksandiol lub ich mieszaninę, względnie mieszaninę glikolu z I-rzędowymi grupami OH, jak 1,4 -butandiolu, z glikolem z II-rzędowymi grupami OH, jak 1,2—propandiolu, 1,3-butandiolu, przy czym stosunek molowy glikolu zawierającego I-rzēdo-

6

we grupy OH do glikolu zawierającego II-rzędowe grupy OH zawarty jest w granicach od 1,5 : 1 do 15:1.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliestrodiole otrzymane z kwasu adypinowego i glikolu z II-rzędowymi grupami OH, a przedłużacz łańcucha stanowi mieszanina glikolu z I-rzędowymi grupami OH i glikolu z II-rzędowymi grupami OH.

5. Sposób otrzymywania rozpuszczalnych elastomerów uretanowych polegający na dwustopniowej syntezie z wykorzystaniem polidioli, dwuizocyjanianów i glikoli małowcząstkowych, w którym pierwszy etap prowadzi się w temperaturze powyżej 60°C, **znamienny tym**, że na polieterodiol o ciężarze cząsteczkowym 1000—2000, otrzymany z tlenku 1,2-propyleny, działa się w temperaturze 60—130°C i w czasie 15—90 minut, dwuizocyjanianem korzystnie 4,4' — dwuizocyjanianem dwufenylometanu, w ilości 2,5 do 6 moli dwuizocyjanianu na 1 mol polieterodiolu, po czym otrzymany prepolimer schładza się do temperatury 90—100°C, dodaje małowcząstkowy glikol lub mieszaninę glikoli, o temperaturze 25—60°C, całość miesza 30 — 60 sekund, a następnie żelującą masę usuwa z reaktora i ogrzewa 30—60 minut, przy czym stosunek grup czynnych reagentów NCO do OH wynosi 0,98—1,03 a stosunek molowy poliestrodiolu do glikolu wynosi od 1 : 1,5 do 1 : 5.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako przedłużacze łańcucha stosuje się glikole małowcząstkowe z I-rzędowymi grupami OH, jak 1,4-butandiol, 1,6—heksandiol lub ich mieszaninę, względnie mieszaninę glikolu z I-rzędowymi grupami OH, jak 1,4-butandiolu z glikolem z II-rzędowymi grupami OH, jak 1,2—propandiolu lub 1,3-butandiolu, przy czym stosunek molowy glikolu zawierającego I-rzędowego grupy OH do glikolu zawierającego II-rzędowe grupy OH zawarty jest w granicach od 1,5 : 1 do 15 : 1.