

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94522

Patent dodatkowy
do patentu dodatkowego nr 90 892

MKP C08g 22/04

Zgłoszono: 23.12.74 (P. 176800)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C08G 18/16

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Wiesław Kalinowski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elastomerów poliuretanowych

Wynalazek dotyczy syntezy tworzyw sztucznych. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomerów poliuretanowych stosowanych do wyrobu materiałów odzieżowych skóropodobnych.

Znany jest z opisu patentowego nr 90892 sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych polegający na reakcji toluilenodwuwizocyjanianu z mieszaniną poliestrów kwasu adypinowego z glikolem etylenowym, modyfikowanym politereftalanem, lub posiadającym, w członie glikolu etylenowego poliestru, rozgałęzienie z grupy metylowej.

Dla otrzymania specjalnych asortymentów materiałów skóropodobnych o grubych warstwach powłoki elastomeru nakładanych na materiał tekstylny, elastomery otrzymane znany sposóbem nie spełniają swego zadania, ze względu na małą wytrzymałość mechaniczną powłok, zbyt małą ich elastyczność, zbyt małą „kautczukowość” i duże odkształcenie trwałe. Wymienione ujemne cechy elastomerów są przyczyną szybkiego uszkodzenia i deformowania się materiałów odzieżowych wykonanych z tych elastomerów. Poza tym zbyt duże rozcieńczenie omawianych elastomerów konieczne ze względu na ich duży ciężar cząsteczkowy i związaną z tym dużą lepkość roztworów, powoduje trudności przynakładaniu grubszych powłok.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastomerów, pozwalającego uzyskać elastomery o dużych koncentracjach suchej masy i małej lepkości, posiadające pomimo to duży ciężar cząsteczkowy, wykazujące zwiększoną „kautczukowość”, wytrzymałość mechaniczną. Cel ten został osiągnięty przez opracowanie sposobu wytwarzania elastomerów poliuretanowych według wynalazku.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatek rozgałęzionego poliestru z kwasu adypinowego, glikolu etylenowego lub dwuetylenowego i triolu (trójmetyloloopropanu, heksantriolu, gliceryny itp.) wpływa w kilku kierunkach na korzystne, zgodne z wymienionym wyżej celem zmiany własności elastomeru. Dodatek wymienionego rozgałęzionego poliestru do mieszaniny liniowych poliestrów, pozwala zwiększyć mechaniczną wytrzymałość powłoki, przy znacznym efekcie obniżenia lepkości preparatu, z zachowaniem żądanej wielkości

cząsteczki. Ten sposób postępowania pozwolił uzyskać odpowiednie preparaty o znacznie wyższym stężeniu od 60% do 100%, a więc także bezrozpuszczalnikowe.

W dalszych badaniach również nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatek rozgałęzionego poliuretanu, ale o znacznie mniejszym ciężarze cząsteczkowym, niż poliuretan podstawowy, pozwala uzyskać „kautukowaty” chwyt powłoki, który jest niezbędny dla otrzymania specjalnych skóropodobnych materiałów. Spostrzeżenia te były podstawą do opracowania sposobu wytwarzania elastomerów poliuretanowych według wynalazku, który polega na reakcji toluilenodwuzocyjanianu z mieszaniną poliestrów kwasu adypinowego i glikoli liniowych – etylenowego, ewentualnie posiadającego rozgałęzienie w postaci grupy metylowej, glikolu etylenowego modyfikowanego tereftalanem, oraz poliestrów rozgałęzionych np. poliestru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego, dwuetylenowego i triolu w ilości 2 do 60% wagowych poliestrów rozgałęzionych w stosunku do użytej ilości poliestrów liniowych. Otrzymuje się w ten sposób poliuretan o ciężarze cząsteczkowym powyżej 40000. Do 100 części wagowych tak otrzymanego poliuretanu wprowadza się 5 do 35 części wagowych żywicy poliuretanowej o ciężarze cząsteczkowym od 10000 do 20000, otrzymanej z toluilenodwuzocyjanianu i rozgałęzionych poliestrów i/lub 2 do 35 części wagowych poliestrów rozgałęzionych lub rozgałęzionych polieterów, o ciężarze cząsteczkowym w granicach 300 do 5000, korzystnie 800–3000, lub mieszaniny tych polioli i poliuretanu.

Elastomery poliuretanowe można otrzymać również sposobem według wynalazku polegającym na reakcji toluilenodwuzocyjanianu z mieszaniną poliestrów kwasu adypinowego i glikoli liniowych, etylenowego, etylenowego posiadającego rozgałęzienie grupy metylowej, etylenowego modyfikowanego tereftalanem, lub niewielkim dodatkiem triolu, oraz 2 do 60 części wagowych licząc od ogólnej ilości wagowej poliestrów, poliestru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego, dwuetylenowego i triolu, otrzymując poliuretan o ciężarze cząsteczkowym 5000 do 30000. Do 100 części wagowych tak otrzymanego poliuretanu wprowadza się 2 do 25 części wagowych rozgałęzionych poliestrów lub polieterów lub mieszaniny rozgałęzionych i liniowych poliestrów i polieterów o ciężarze cząsteczkowym w granicach 300 do 5000. Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,2-propylenowego o liczbie wodorotlenowej 55, 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego modyfikowanego 20% tereftalanu butylowego o liczbie wodorotlenowej 60, 38 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu dwuetylenowego i heksantriolu o liczbie wodorotlenowej 60, umieszcza się w kolbie, dodaje 40 g benzenu i oddestylowuje 20 g benzenu dla odwodnienia poliestrów. Następnie dodaje się 0,1 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza w ciągu 10 minut w temperaturze 85°C 4,8 g toluilenodwuzocyjanianu. Zawartość kolby wygrzewa się do osiągnięcia lepkości 80000 cP w 50°C i dodaje 5 g produktu reakcji 100 części wagowych poliestru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i trójmetylopropanu o liczbie wodorotlenowej 50 z 3,6 częściami wagowymi toluilenodwuzocyjanianu. Reakcję prowadzi się do uzyskania lepkości 50% roztworu w benzenie w temperaturze 50°C–22000 cP. Po wymieszaniu zawartości kolby w ciągu 30 minut, produkt oziębia się do temperatury 50°C, dodaje 20 g octanu etylu i miesza w ciągu następnych 30 minut i wylewa z kolby.

Otrzymuje się około 150 g około 75% roztworu preparatu dla produkcji materiałów odzieżowych skóropodobnych metodą powlekania.

Przykład II. 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,2-propylenowego, o liczbie wodorotlenowej 55, 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego modyfikowanego 20% tereftalanu butylowego o liczbie wodorotlenowej 60, 60 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i trójmetylopropanu o liczbie wodorotlenowej 50, wprowadza się do kolby dodaje 40 g benzenu z czego oddestylowuje się 20 g dla odwodnienia poliestrów. Następnie dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynawego, oraz w temperaturze 80°C wprowadza się w ciągu 30 minut 5,3 g toluilenodwuzocyjanianu i wygrzewa w tej temperaturze do osiągnięcia lepkości produktu tej reakcji 160000 cP w 50°C. Następnie dodaje się 35 g produktu reakcji 100 części wagowych poliestru kwasu adypinowego, glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu o liczbie wodorotlenowej 60, z 3,8 częściami wagowymi toluilenodwuzocyjanianu, prowadzonej do uzyskania lepkości 50% roztworu w benzenie w 50°C–28000 cP. Po wymieszaniu zawartość kolby w ciągu 15 minut wprowadza się następnie 25 g poliestru kwasu adypinowego, kwasu maleinowego, ftalowego i heksantriolu o liczbie wodorotlenowej 300. Całość miesza się w ciągu 15 minut, dodaje 20 g octanu etylu, miesza się w ciągu 20 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 220 g około 80% roztworu preparatu nadającego się do produkcji materiałów skóropodobnych szczególnie na cele galanteryjne.

Przykład III. 20 g poliestru kwasu adypinowego glikolu etylenowego, modyfikowanego 20% tereftalanu butylowego o liczbie wodorotlenowej 60, 20 g poliestru kwasu adypinowego; glikolu 1,2-propylenowego o liczbie wodorotlenowej 55, 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40, 20 g poliestru kwasu adypinowego glikolu etylenowego i trójmetylopropanu

o liczbie wodorotlenowej 50, wprowadza się do kolby, dodaje 40 g benzenu z czego oddestylowuje się dla odwodnienia poliesterów 20 g. Następnie dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynawego, oraz 5,6 g toluilenodwuzocyjanianu. Wyrzewa się w temperaturze 85°C do osiągnięcia lepkości produktu reakcji w 50°C – 35000 cP. Dodaje się 10 g poliesteru kwasu adypinowego glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu o liczbie wodorotlenowej 60, oraz 12 produktu reakcji 1 mola gliceryny z 6 molami tlenu propylenowego i miesza w ciągu 15 minut. Następnie dodaje się 12 g octanu etylu, miesza w ciągu 15 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 160 g 80% roztworu preparatu nadającego się szczególnie do produkcji materiałów skóropodobnych na cele galanteryjne.

Przykład IV. 40 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu 1,2 propylenowego o liczbie wodorotlenowej 55, oraz 60 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 wprowadza się do kolby, ogrzewa do temperatury 120°C i odwadnia pod próżnią 50 mm Hg w ciągu 1/2 godziny. Całość oziębia się do temperatury 90°C, dodaje 0,1 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza powoli przy ciągłym mieszaniu 4,6 g toluilenodwuzocyjanianu. Wyrzewa się zawartość kolby w temperaturze 100°C do uzyskania lepkości produktu 100000 cP w temperaturze 50°C. Następnie dodaje się do produktu reakcji 20 g poliesteru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 50, z 0,4 g toluilenodwuzocyjanianu i następnie dodaje się 20 g produktu reakcji gliceryny z tlenkiem etylenu o liczbie wodorotlenowej 120. Zawartość kolby oziębia się do 60°C i dodaje 20 g octanu etylu miesza się w ciągu 15 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 140 g 85% roztworu preparatu nadającego się szczególnie do produkcji materiałów skóropodobnych na cele techniczne.

Przykład V. 60 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego z dodatkiem triolu o liczbie wodorotlenowej 50, oraz 40 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40, umieszcza się w kolbie ogrzewa do 120°C i odwadnia pod próżnią 50 mm Hg w ciągu 1/2 godziny. Następnie zawartość kolby oziębia się do temperatury 80°C i dodaje 0,1 g 2-etylokapronianu cynawego i wprowadza jednorazowo 2,2 g toluilenodwuzocyjanianu oraz wyrzewa w temperaturze 95°C do osiągnięcia przez produkt reakcji lepkości w 50°C 8000 cP. Następnie dodaje się 25 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego z dodatkiem triolu, o liczbie wodorotlenowej 50 i 10 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40. Całość miesza się w ciągu 15 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 135 g preparatu bezrozpuszczalnikowego nadającego się do wyrobu materiałów skóropodobnych przeznaczonych na ciężką odzież.

Przykład VI. 50 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu 1,2 propylenowego o liczbie wodorotlenowej 55, oraz 50 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego modyfikowanego triolem, wprowadza się do kolby i odwadnia pod próżnią 50 mm Hg w temperaturze 120°C w ciągu 1/2 godziny. Oziębia się zawartość kolby do 90°C dodaje 0,1 g 2-etylokapronianu cynawego i 2,3 g toluilenodwuzocyjanianu i wyrzewa w temperaturze 95°C do osiągnięcia przez produkt reakcji lepkości 12000 cP w 50°C. Następnie dodaje się 2 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu 1,4 butylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 170. Całość miesza się w ciągu 15 minut, oziębia do 60°C i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 100 g preparatu nie zawierającego rozpuszczalników nadającego się do wyrobu materiałów skóropodobnych o dużej elastyczności na podłożach z dzianin.

Przykład VII. 40 g poliesteru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 50, oraz 60 g poliesteru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego odwadnia się w kolbie w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 50 mm Hg. Po oziębieniu do 90°C dodaje się 0,2 g 2-etylokapronianu cynawego oraz 2,8 g toluilenodwuzocyjanianu i wyrzewa w temperaturze 95°C do osiągnięcia przez produkt reakcji lepkości 18000 cP w 50°C. Następnie dodaje się 35 g poliesteru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 50. Całość miesza się w ciągu 15 minut oziębia do 60°C dodaje 10 g octanu etylu i miesza w ciągu 15 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 145 g preparatu do wyrobu materiałów skóropodobnych, nakładanych grubymi warstwami na podłoże.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomerów poliuretanowych w reakcji toluilenodwuzocyjanianu i mieszaniny poliesterów lub polioli zawierających co najmniej 40% poliesteru otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego ewentualnie modyfikowanego politereftalanem lub zawierającego w segmencie glikolu etylenowego rozgałęzienie z grupy metylowej, w reakcji katalizowanej 2-etylokapronianem cynawym według patentu 90892, z namienne tym, że w mieszaninie polioli do otrzymywania elastomeru stosuje się dodatek poliesteru z kwasu adypinowego, glikolu etylenowego, lub dwuetylenowego i triolu, w ilości 2–60% ilości poliesterów wyjściowych, biorących udział w reakcji, a reakcję prowadzi się w masie lub rozpuszczalniku organicznym nie

zwierającym grup z czynnym wodorem do otrzymania elastomeru o ciężarze cząsteczkowym powyżej 40000, przy czym do produktu reakcji dodaje się poliuretan o ciężarze cząsteczkowym powyżej 10000 otrzymany z toluilenodwuwizocyjanianu i rozgałęzionych poliestrów w ilości 5 do 35 części wagowych na 100 części wagowych suchej masy elastomeru uretanowego i/lub 2 do 35 części wagowych na 100 części wagowych suchej masy elastomeru uretanowego poliestrów kwasu adypinowego i glikoli z udziałem poliestrów rozgałęzionych, lub polieterów rozgałęzionych, o ciężarze cząsteczkowym 300–5000 korzystnie 800–3000.

2. Sposób wytwarzania elastomerów poliuretanowych w reakcji toluilenodwuwizocyjanianu i mieszaniny poliestrów lub polioli zawierających co najmniej 40% poliestru otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego ewentualnie modyfikowanego politereftalanem lub zawierającego w segmencie glikolu etylenowego rozgałęzienie z grupy metylowej w reakcji katalizowanej 2-etylokapronianem cynawym według patentu nr 90892, z n a m i e n n y t y m, że w mieszaninie polioli do otrzymywania elastomeru stosuje się dodatek poliestru z kwasu adypinowego, glikolu etylenowego, glikolu etylenowego modyfikowanego tereftalanem lub posiadającego w segmencie etylenowym rozgałęzienie grupy metylowej, lub glikolu dwuetylenowego i triolu w ilości 2 do 60% ilości poliestrów wyjściowych biorących udział w reakcji, a reakcję prowadzi się w masie lub rozpuszczalniku organicznym nie zawierającym grup z czynnym wodorem, do otrzymania poliuretanu o ciężarze cząsteczkowym 5000 do 30000 i do otrzymanego produktu dodaje się 2 do 60 części wagowych poliestrów lub polieterów rozgałęzionych lub mieszaniny tych związków liniowych i rozgałęzionych o ciężarze cząsteczkowym w granicach 300 do 5000 ewentualnie rozcieńczając rozpuszczalnikiem organicznym.