

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

98552

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.04.75 (P. 179831)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 18/16

Twórcy wynalazku: Eugeniusz Hałasa, Włodzimierz Szlezyngier, Wiktor Szlezyngier, Jan Sławek

Uprawniony z patentu: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów; Zakłady Wyrobów Kamionkowych „Marywil”, Suchedniów (Polska)

Sposób otrzymywania lanych elastomerów poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie lanych elastomerów poliuretanowych metodą jedno-stadiową na drodze reakcji polioli i dwuizocyjanianów w obecności katalizatorów. Tworzywo to znajduje zastosowanie w przemyśle samochodowym, skórzanym, ceramicznym oraz budowlanym.

Znany jest cały szereg elastomerów poliuretanowych otrzymywanych różnymi metodami z różnych surowców. Zwykle wytwarza się je przez sporządzenie prepolimeru, produktu reakcji poli-estrolu lub polieteroli z nadmiarem dwuizocyjanianu. Prepolimery te, ciecz o dużej lepkości bardzo niestabilne poddawane są następnie sieciowaniu prostymi glikolami lub dwaminami aromatycznymi w temperaturze 100 do 120°C w czasie około 24 godzin. Otrzymuje się w ten sposób elastyczny, sprężysty materiał podobny do kauczuku.

Znana jest również metoda wytwarzania elastomerów poliuretanowych przez bezpośrednie zmieszanie składników wyjściowych polioli, dioli lub dwuamin i dwuizocyjanianów oraz ogrzewanie w temperaturze 120°C przez około 24 godzin w specjalnych formach aż do zupełnego utwardzenia.

Procesy powyższe przyspiesza się stosując katalizatory takie jak: trójetanoloaminę, N-metylomorfolinę, trójetylenodwuaminę, oktenian cyny, dwulaurynian dwubutylocyny, naftenian kobaltu, ołowiu, żelaza, cynku, wapnia. W niektórych przypadkach używa się katalizatorów typu pięciochlorofenolanu sodowego, tlenku magnezu, cyjanku so-

2

dowego. Znane są także układy katalizatorów jak: żywice epoksydowe i aminy trzeciorzędowe. Zwykle w technologii elastomerów poliuretanowych stosuje się powyższe katalizatory w bardzo małych ilościach. Najczęściej używa się oktenian cyny i trójetylenodwuaminę.

Wszystkie otrzymane elastomery poliuretanowe cechują się bardzo dużą sprężystością, elastycznością oraz wytrzymałością na rozciąganie. Wadą natomiast ich jest stosunkowo mała odporność na hydrolizę i działanie niektórych czynników chemicznych. Celem zwiększenia odporności elastomerów poliuretanowych na hydrolizę, zwłaszcza opartych o poliestrole, do składników przed utwardzaniem dodaje się odpowiednie karbodwuimidy. Udało się tą drogą znacznie zwiększyć odporność na hydrolizę tworzywa, ale dodatki te ulegają stosunkowo łatwo wylugowaniu z elastomeru i po ich usunięciu zachodzi nadal hydroliza produktu. Ogranicza to poważnie zastosowanie elastomerów poliuretanowych do niektórych celów, zwłaszcza odlewania uszczelnień na rurach ceramicznych używanych do układania kolektorów ścieków komunalnych i przemysłowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania lanych elastomerów poliuretanowych, szczególnie odpornych na hydrolizę i utwardzających się w temperaturze pokojowej w czasie od 0,5 do 3 minut.

Sposób wytwarzania lanych elastomerów poli-

uretanowych na drodze reakcji polioli, dioli, dwuamin aromatycznych z dwuizocyjanianami zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że reakcje dwuizocyjanianów i mieszaniny: poliglikolu propylowego o ciężarze cząsteczkowym 1800 do 2100 i funkcyjności 2,2, zawierającego od 0,1 do 3% wolnych eterów cyklicznych, polioksypropylenopentaerytrytu, zawierającego od 0,1 do 4% wolnego tlenu propylenu, o strukturze rozgałęzionej, oraz glikolu 1,4-butylenowego lub 1,3-propylenowego, prowadzi się w obecności układu katalizatorów: oktenianu cyny, trójetanoloaminy i 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu. Okazało się przy tym, że aby proces żelowania, selektywnego sieciowania i wzrostu łańcucha użytych składników zachodził stosunkowo szybko, w czasie od 0,5 do 3 minut, należy utrzymywać odczyn środowiska reakcyjnego w granicach $\text{pH}=8,7-9,3$, przez stosowanie wymienionych katalizatorów na 100 części wagowych mieszaniny polioli odpowiednio w ilościach wagowych: 0,3:4:0,05.

Otrzymany elastomer poliuretanowy sposobem według wynalazku cechuje się dobrą odpornością na hydrolizę, działanie rozcieńczonych alkaliów, kwasów nieorganicznych i organicznych, rozpuszczalników alifatycznych, ścieków komunalnych i przemysłowych oraz olejów mineralnych. Rozpuszczalniki organiczne takie jak: estry, eter, ketony, aromatyczne węglowodory i węglowodory chlorowane powodują jego bardziej lub mniej silne pęcznienie. Odnacza się również polepszoną przyczepnością do ceramiki i metali. Ze względu na stosunkowo małą wytrzymałość na rozciąganie i twardość uzyskany elastomer poliuretanowy nadaje się przede wszystkim jako materiał antykorozyjny, a zwłaszcza do formowania uszczelki na rurach ceramicznych, oraz jako materiał dylatacyjny do zalewania szczeliny w posadzkach, ścianach, filarach itp.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładu wykonania.

W celu otrzymania elastomeru poliuretanowego zgodnie z wynalazkiem do 95 części wagowych poliglikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1800 do 2100 i funkcyjności 2,2 zawierającego 0,5% wolnych eterów cyklicznych, wprowadza się: 5 części wagowych polioksypropylenopentaerytrytu o funkcyjności 5 do 6, zawierającego 0,1% wolnego tlenu propylenu, 5 części wagowych osuszonego

1,4-butandiolu, 5 części wagowych zeolitu 4A, 20 części wagowych mączki krzemionkowej, 0,3 części wagowych oktenianu cyny, 4 części wagowych trójetanoloaminy i 0,05 części wagowych 2,4,6-trój/metyloaminometylo/fenolu. Całość dokładnie miesza się i suszy oraz odpowietrza w temperaturze 70 do 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem 3 do 10 mmHg.

Operację tę wykonuje się w reaktorze emalowanym lub ze stali kwasoodpornej, wyposażonym w instalację umożliwiającą przepływ suchego gazu obojętnego, wytwarzanie odpowiedniej próżni, ogrzewanie i chłodzenie. Następnie wprowadza się do osuszonej i odpowietrzonej kompozycji o temperaturze 25 do 30°C, zawierającej nie więcej niż 0,02% wody, 25 części technicznego 4,4'-dwiuizocyjanianodwufenylometanu oraz szybko i dokładnie miesza. Mieszaninę wlewa się do odpowiednich form. W czasie 0,5 do 5 minut żeluje ona i produkt osiąga pyłosuchość po 15 do 20 minutach.

Otrzymany elastomer o dużej sprężystości posiada twardość według Shore A 59 do 68°, wytrzymałość na rozciąganie 22 do 30 kG/cm². Przyczepność do ceramiki wynosi 9 do 12 kG/cm². Zmiana wytrzymałości na rozciąganie po ekspozycji w wodzie destylowanej w temperaturze 95 do 100°C przez 72 godzin wynosi 4 do 10%. Materiał ten jest zatem odporny na hydrolizę. Wytrzymuje dobrze działanie ścieków komunalnych o $\text{pH}=7,5-8$, zawierających między innymi 0,3% detergentów i mydeł oraz ścieków przemysłowych o $\text{pH}=6-7$ zawierających między innymi 0,01 g/l fenolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania lanych elastomerów poliuretanowych na drodze reakcji polioli, dioli, dwuamin aromatycznych z dwuizocyjanianami, **znamienny** tym, że reakcję dwuizocyjanianów i mieszaniny: poliglikolu propylowego o ciężarze cząsteczkowym 1800 do 2100 i funkcyjności 2,2 zawierającego powyżej 0,1% eterów cyklicznych, polieteroli o funkcyjności 5 do 6, 1,4-butandiolu prowadzi się w obecności układu katalizatorów oktenianu cyny, trójetanoloaminy i 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu, przy czym używa się tego układu katalizatorów w ilościach zapewniających utrzymanie pH mieszaniny reakcyjnej 8,7 do 9,3.