

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

72 992

Patent tymczasowy dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.01.1971 (P. 145773)

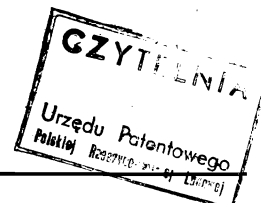
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974

Kl. 39b⁵,22/04

MKP C08g 22/04



Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Ignacy Demiańczuk,
Wiesław Kalinowski, Władysław Skwarcz

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

Sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych stosowanych do uszlachetniania tkanin metodą powlekania. Optymalne warunki powlekania tkanin roztworami elastomerów przewidują suszenie powlekanych tkanin w temperaturze około 100°C. Ten warunek powoduje, że elastomery poliuretanowe dla powlekania winny być rozpuszczane w niskowrzących rozpuszczalnikach.

Znane są metody wytwarzania elastomerów poliuretanowych w reaktorach chemicznych w reakcji polioli z izocyjanianami w środowisku rozpuszczalników, którymi są chlorobenzen, toluen lub w nowszym sposobie np. według opisu patentowego nr 63902 benzen w reakcji katalizowanej 2-etylokapronianem cynawym.

Produkty otrzymane tymi sposobami zawierają toksyczne rozpuszczalniki oraz powodują pewne usztywnienie tkanin powlekanych. Ze stosowanych w technice rozpuszczalników niskowrzących jedynie aceton i octan etylu wykazują znikomą szkodliwość, jednak w normalnych warunkach nie można otrzymać elastomeru poliuretanowego o dużej cząsteczce drogą reakcji polioli z dwuizocyjanianami w roztworze tych rozpuszczalników.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania roztworów poliuretanowych zapewniających otrzymanie produktu o dużej cząsteczce pozbawionego toksycznych rozpuszczalników nie zmniejszającego elastyczności powlekanych tkanin.

2

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przy prowadzeniu procesu w 2 etapach przez prowadzenie procesu w I etapie w masie z nadmiarem izocyjanianu i następnie przez dalszą reakcję produktu w środowisku octanu etylu lub acetonu, z prepolimerem, otrzymuje się produkt o dużej cząsteczce.

Sposób otrzymywania roztworów elastomerów poliuretanowych z polioli i dwuizocyjanianów według wynalazku polega na dwuetapowym prowadzeniu procesu. W pierwszym etapie reakcję prowadzi się w masie. Poliestry lub polietera poddaje się reakcji z dwuizocyjanianami organicznymi w temperaturze 70—120°C, z taką ilością dwuizocyjanianów by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych komponentów wynosił 1,1—2 a korzystnie 1,4—1,6. Reakcję prowadzi się do osiągnięcia dużej lepkości rzędu 200 000 cp — 300 000 cp w temperaturze 50°C, stanowiącej granicę możliwości używania mieszadeł kotwicznych. Następnie w II etapie do produktu reakcji etapu I dodaje się prepolimer poliuretanowy zawierający grupy z czynnym wodorem, rozpuszczony w octanie etylu, acetonie lub mieszaninie obu rozpuszczalników. Prepolimer poliuretanowy otrzymuje się w reakcji organicznego dwuizocyjanianu z mieszaniną dwuaminy organicznej, np. 4,4'-dwuaminodwufenylometanu, tolieno-
dwuaminy lub jej pochodnej np. N-metyldwueta-
nolooaminy i glikoli, poliestrów lub polieterów. Za-
miast prepolimeru uretanowego można w II etapie
do produktu etapu I wprowadzić rozpuszczoną w oc-

tanie etylu, acetonie lub w mieszaninie obu tych rozpuszczalników, mieszaninę dwuamin i wieloalkoholi np. glikoli lub trójalkoholi. Reakcję II etapu prowadzi się w obecności znanych katalizatorów np. 2-etylokapronianu cynowego, trójetylenodwuaminy, N-metylomorfoliny itp.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się znaczną elastycznością, nie zawierają toksycznych rozpuszczalników, ze względu na swe własności znajdują szerokie zastosowanie w uszlachetnianiu tkanin np. dla powlekania tkanin odzieżowych na płaszcze, ubrania, kurtki itp. tkanin technicznych np. namiotowych, ochronnych itp.

Przykład I. W etapie I do kolby o pojemności 500 ml wprowadza się 100 g odwodnionego poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej 60. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C. Następnie dodaje się 13,5 g tolilienodwuizocyjanianu, ogrzewa się w temperaturze 90°C w ciągu 15 minut. Następnie w etapie II wprowadza powoli 6,5 g N-metylodwuetanoloaminy oraz 0,2 g N-metylomorfoliny, rozpuszczonych w 50 g octanu etylu, oziębiając roztwór do temperatury 80°C. Po wprowadzeniu całości roztworu, zawartość kolby ogrzewa się w ciągu 1,5 godziny i po tym czasie oziębia się zawartość kolby do temperatury 50°C dodając 100 g octanu etylu i po 15 minutach mieszanina wylewa produkt z kolby, otrzymuje się 270 g 45% roztworu elastomeru uretanowego.

Przykład II. W etapie I do kolby o pojemności 500 ml wprowadza się 50 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym około 2100, 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,2-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 1900 i liczbie wodorotlenowej 55, dodaje 50 benzenu, ogrzewa do temperatury 100°C oddestylowując całą ilość benzenu, następnie w II etapie wprowadza się 15,2 g 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu, ogrzewa w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut, po czym oziębia zawartość kolby do temperatury 80°C i wprowadza w 3 porcjach 0,2 g 2-etylokapronianu cynowego oraz 7,4 g 4,4'-dwuaminodwufenylometanu oraz 0,8 g glikolu 1,3-butylenowego rozpuszczonych w 120 g octanu etylu. Po wprowadzeniu całości roztworu, zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 80°C w ciągu 45 minut i następnie oziębia do temperatury 50°C dodaje 50 g acetonu i miesza bez ogrzewania w ciągu 15 minut po czym wylewa roztwór z kolby. Otrzymuje się około 290 g 42% roztworu elastomeru uretanowego.

Przykład III. W etapie I do kolby o pojemności 500 ml wprowadza się 100 g glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej 50 ogrzewa się do temperatury 120°C podłącza do próżni i odwadnia w ciągu 15 mi-

nut. Następnie po wyłączeniu próżni zawartość kolby oziębia się do temperatury 80°C, dodaje 0,1 g trójetylenodwuaminy i 0,1 g 2-etylokapronianu cynowego, wprowadza 12 g sześciometylenodwuizocyjanianu, ogrzewając w ciągu 30 minut w temperaturze 80°C po czym oziębia do temperatury 50°C. W etapie II dodaje następnie 4 glikolu propylenowego i 1 g heksantriolu, oraz 2 g N-metylodwuetanoloaminy rozpuszczonych w 70 g acetonu i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C, po tym oziębia się zawartość kolby do temperatury 40°C, dodaje 80 g acetonu i miesza w ciągu 15 minut. Otrzymuje się około 260 g 44% roztworu elastomeru uretanowego.

Przykład IV. Do kolby o pojemności 500 ml wprowadza się 50 g odwodnionego poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i liczbie wodorotlenowej 60. Następnie dodaje się 3,5 g tolilienodwuizocyjanianu, ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Po tym czasie zawartość kolby oziębia się do temperatury 80°C, dodaje 100 g octanu etylu oziębiając zawartość kolby do 50°C. Do innej kolby o pojemności 200 ml wprowadza się 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 i 7 g N-metylodwuetanoloaminy odwadnia się przez doprowadzenie i oddestylowanie 50 g benzenu. Następnie dodaje się 6,3 g tolilienodwuizocyjanianu i 0,1 g 2-etylokapronianu cynowego i ogrzewa w ciągu 60 minut w temperaturze 80°C. Roztwór ten wprowadza się następnie w 3 porcjach do uprzednio przygotowanego roztworu. Po złączeniu obu zawartości kolb, zawartość kolby zawierającej oba roztwory ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C, oziębia do temperatury 50°C, dodaje 100 g octanu etylu miesza się bez ogrzewania w ciągu 15 minut i wylewa z kolby. Otrzymuje się około 315 g 37% roztworu elastomeru uretanowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania roztworów elastomerów poliuretanowych w reakcji organicznych dwuizocyjanianów i poliestrów lub polieterów, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w 2 etapach, przy czym w etapie I reakcję prowadzi się w masie w temperaturze 70–120°C korzystnie 80–90°C, z taką ilością dwuizocyjanianów, by stosunek grup izocyjanianowych do grup z czynnym wodorem wynosił 1,1 do 2 a korzystnie 1,4 do 1,6, w etapie II produkt etapu I poddaje się reakcji z roztworem prepolimeru poliuretanowego zakończonego grupami aminowymi i wodorotlenowymi lub z roztworem dwuamin i wieloalkoholi w octanie etylu, acetonie lub mieszaninie tych rozpuszczalników.