

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

98580

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.06.74 (P. 172022)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.² C08K 5/04
C08G 18/83

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwowej Inspekcji Patentowej

Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Aleksy Potocki, Andrzej Stelmasik

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych posiadających jako zakończenie łańcuchów wolne grupy izocyjanianowe.

Dotychczas znane sposoby sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych, syntezowanych z typowych izocyjanianów 2,4 i 2,6 toluilenu, dwufenylometanu i poliestroli otrzymywanych z alifatycznych kwasów karboksylowych i glikoli oraz polieteroli otrzymywanych z tlenków alkilenowych, polega na tym, że oligomery w temperaturze 60—110°C poddaje się reakcji z glikolami jak glikolem 1,4-butylenowym, triolami jak trójmetyloloopropan oraz dwuaminami jak 3,3-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenylometan, 3,3'-dwuchlorobenzyna, przy czym zachowuje się stechiometryczny nadmiar wolnych grup izocyjanianowych wyrażony stosunkiem NCO do OH lub NCO do NH₂ i zawierającym się w przedziale 1,01 do 1,1. Występujące w niewielkim nadmiarze molowym wolne grupy izocyjanianowe, reagują z grupami uretanowymi, względnie mocznikowymi występującymi w łańcuchach głównych co powoduje powstawanie sieciujących wiązań allofanowych i biuretowych.

Niedogodnością znanych sposobów sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych jest to, że wytwarzane usieciowane elastomery uretanowe, z uwagi na niską funkcyjność stosowanych środków sieciujących, posiadają mały stopień usieciowania wiązaniami chemicznymi i tym samym ich włas-

2

ności mechaniczne ulegają wyraźnemu pogorszeniu wraz z podwyższeniem temperatury. Ponadto sieciowane elastomery uretanowe wytwarzane według znanych sposobów, posiadają małą odporność na działanie rozpuszczalników polarnych i aromatycznych oraz w przypadku otrzymywania ich z poliestroli również małą odporność na hydrolizę.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych o lepszych właściwościach, w porównaniu z dotychczas otrzymywanymi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na małowcząsteczkowe oligomery uretanowe, posiadające jako zakończenie łańcuchów wolne grupy izocyjanianowe otrzymywane z poliestroli lub polieteroli i dwuizocyjanianów używanych w ilości od 1,5 do 8,0 moli dwuizocyjanianu na 1 mol poliestroli lub polieteroli, działa się żywicą cykloheksanonowo-formaldehadową w ilości od 0,02—0,5 mola na 1 mol wolnych grup izocyjanianowych korzystnie w obecności katalizatorów wybranych z grupy trzeciorzędowych amin jak N-etylomorfoliny, trójetylenodwuaminy i/lub związków metaloorganicznych, jak dwubutyldwulaurynianu cynowego, dwulaurynianu cynowego, fenylpropionianu rtęciowego i dodatku rozpuszczalników, jak cykloheksanon, chlorobenzen, toluen, octan etylu, benzen i prowadzi proces sieciowania w temperaturze 20—160°C w czasie od 3—96 godzin, przy czym żywicę cykloheksanonowoformal-

dehydową można również wprowadzić do wyjściowego ciekłego oligomeru uretanowego w postaci rozpuszczonej w poliestrolach lub polieterolach z dodatkiem glikoli, aminoalkoholi, dwuamin korzystnie z dodatkiem typowych rozpuszczalników jak toluen, cykloheksanon, chlorobenzen, octan etylu, benzen, zachowując stosunek molowy wolnych grup izocyjanianowych do reagujących grup funkcyjnych pochodzących od żywicy cykloheksanonowo-formaldehdydowej, glikoli, aminoalkoholi, dwuamin, poliestrolu, polieteroli, w stosunku od 1—1,2.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na otrzymaniu elastomerów uretanowych o wysokim stopniu usieciowania wiązaniami chemicznymi posiadającymi podwyższoną odporność na hydrolizę i temperaturę. Ponadto w czasie przetwórstwa, mieszanina reakcyjna wytwarzana na etapie mieszania ciekłych oligomerów uretanowych ze środkiem sieciującym posiada dłuższy czas płynności co w znacznym stopniu zmniejsza trudności technologiczne w produkcji gotowych wyrobów.

Sposób sieciowania ciekłych oligomerów uretanowych według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do 100 g ciekłego oligomeru uretanowego otrzymanego z poliadypinianu etylenu i mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-dwuiizocyjanianu toluilenu, w którym stężenie wolnych grup izocyjanianowych wynosi 3,2%, dodaje się w temperaturze 110°C 3 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehdydowej. Całość po wymieszaniu wlewa się do formy, w której prowadzi się proces sieciowania w temperaturze 110°C i w czasie 96 godzin. Otrzymuje się usieciowany elastomer uretanowy o twardości 65° Sh A i wydłużeniu względem 520%.

Przykład II. Do 100 g ciekłego polimeru uretanowego otrzymanego z kooligomeru poliadypinianu etylenu z politereftalanem etylenu i 4,4'-dwuiizocyjanianu dwufenylometanu, w którym stę-

żenie wolnych grup izocyjanianowych wynosi 8%, dodaje się w temperaturze 80°C, 5,02 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehdydowej, rozpuszczonej w 7,065 g butandiolu-1,4. Całość po wymieszaniu wlewa się do formy, w której prowadzi się proces sieciowania w temp. 110°C w czasie 72 godzin. Otrzymuje się usieciowany elastomer uretanowy o twardości 84° Sh A i względnym wydłużeniu 440%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usieciowania ciekłych oligomerów uretanowych, **znamienny** tym, że na ciekłe oligomery uretanowe, posiadające jako zakończenia łańcuchów wolne grupy izocyjanianowe, otrzymywane z poliestrolu i/lub polieteroli oraz dwuiizocyjanianów używanych w ilościach 1,5—8 moli na 1 mol polidliolu, działa się żywicą cykloheksanonowo-formaldehdydową w ilości od 0,02—0,5 mola na 1 mol wolnych grup izocyjanianowych, korzystnie w obecności katalizatorów wybranych z grupy trzeciorzędowych amin, jak N-etylmorfolina, trójetylenodwuamina i/lub połączeń metaloorganicznych, jak dwubutylodwulaurynian cynowy, laurynian cynowy, fenylopropionian rtęciowy i dodatku rozpuszczalników, jak cykloheksanon, chlorobenzen, toluen, octan etylu, benzen i prowadzi proces sieciowania w temperaturze 20—160°C w czasie 3—96 godzin przy czym żywicę cykloheksanonowo-formaldehdydową można wprowadzić do wyjściowego ciekłego polimeru uretanowego w postaci rozpuszczonej w poliestrolach i/lub polieterolach z dodatkiem glikoli, aminoalkoholi, dwuamin, korzystnie z dodatkiem rozpuszczalników jak chlorobenzen, cykloheksanon, toluen, octan etylu, benzen, zachowując stosunek molowy wolnych grup izocyjanianowych do reagujących grup funkcyjnych pochodzących od żywicy cykloheksanonowo-formaldehdydowej, poliestrolu, polieteroli, glikoli, aminoalkoholi i dwuamin w stosunku 1—1,2.