



OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78584

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.10.1972 (P. 158 365)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.08.1975

Kl. 39b⁵, 22/10

MKP C08g 22/10

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Henryk Wójcikiewicz, Krystyna Pawlaczyk,
Helena Zarzycka, Piotr Penczek, Ryszard Ostrysz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska,
Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania roztworów uretano-mocznikowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów uretano-mocznikowych przez reakcję poliestrodiołu z nadmiarem molowym dwuizocyjanianu, a następnie wzdłużanie powstałego makrodwuizocyjanianu w roztworze w silnie polarnym rozpuszczalniku za pomocą dwuaminy. Roztwory te są przeznaczone do wytwarzania wysokoelastycznych włókien, folii i wyrobów powlekanych.

Znane sposoby wytwarzania roztworów elastomerów uretano-mocznikowych polegają na reakcji poliestrodiołu lub polieterodiołu z nadmiarem molowym dwuizocyjanianu; następnie przeprowadza się wzdłużanie powstałego makrodwuizocyjanianu zawierającego wiązania uretanowe i estrowe lub eterowe przez reakcję z dwuaminą, przy czym powstają wiązania mocznikowe. Obie te reakcje lub ostatnią z nich przeprowadza się w roztworze w silnie polarnym rozpuszczalniku jak dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, N-metylopirolidon lub dwumetylosulfotlenek. Jako dwuizocyjaniany stosuje się w znanych sposobach dwuizocyjaniany aromatyczne — jak 4,4'-dwiizocyjanianodwufenylometan i dwuizocyjanian toluenu, cykloalifatyczne — jak 4,4'-dwiizocyjanianodwucykloheksylo-
metan lub alifatyczno-aromatyczne — jak m/p-ksy-
lilenodwuiizocyjanian. Jako dwuaminy stosuje się
dwuaminy aromatyczne — jak 4,4'-dwuaminodwu-
fenylometan, cykloalifatyczne — jak 4,4'-dwuami-
nodwucykloheksylometan i alifatyczne — jak ety-
lenodwuamina.

2

Istotny wpływ na własności elastomerów uretano-mocznikowych mają użyte do syntezy poliestrodiole lub polieterodiole. Jako polieterodiole stosuje się na przykład poli(1,2-oksypropyleno/diole lub poli(1,4-oksybutyleno/diole. Jako poliestrodiole stosuje się w znanych sposobach poliestry alifatyczne złożone z reszt alifatycznych kwasów dwukarbo-
ksylowych — jak kwas adypinowy lub sebacynowy i reszt jednego lub dwóch glikoli — jak glikol ety-
lenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-butylenowy, 1,4-bu-
tylenowy, 1,6-heksylenowy i neopentylenowy, a także poliestry alifatyczne uzyskiwane przez polimeryza-
cję kaprolaktonu. Masa cząsteczkowa tych polie-
strodiole i polieterodiole wynosi 1400—3000, a zwa-
szcza 1500—2200.

Elastomery uzyskiwane znanymi sposobami z wymienionych poliestrodiole i polieterodiole charak-
teryzują się stosunkowo niską odpornością termicz-
ną. Przejawia się to w niskiej temperaturze mięk-
nienia, wytrzymałości zerowej na zerwanie i w
znacznym pogorszeniu własności wytrzymałości-
owych w czasie starzenia termicznego.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych nie-
dogodności przez opracowanie sposobu syntezy
roztworów elastomerów uretano-mocznikowych,
które to elastomery odznaczałyby się zwiększoną
odpornością termiczną w porównaniu z elastome-
rami uretano-mocznikowymi uzyskiwanymi wed-
ług znanych sposobów.

Według wynalazku sposób wytwarzania roztwo-

rów elastomerów uretano-mocznikowych o podwyższonej odporności termicznej polega na reakcji poliestrodiolu z nadmiarem molowym dwuizocyjanianu a następnie wzdłużaniu powstałego makrodwuizocyjanianu w roztworze w silnie polarnym rozpuszczalniku za pomocą dwuaminy, przy czym jako poliestrodiole stosuje się poliestry składające się z reszty glikolu oraz z reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego i kwasu tereftalowego, w których udział reszt kwasu tereftalowego w łącznej ilości reszt obu kwasów wynosi 5—50% masowych.

W skład poliestrów stosowanych w sposobie według wynalazku wchodzi takie glikole jak glikol etylenowy, propylenowy, 1,4-butylenowy, 1,6-heksylenowy i neopentylowy. Spośród stosowanych alifatycznych kwasów dwukarboksylowych można wymienić przede wszystkim kwas adypinowy a także kwas azelainowy i sebacynowy. Poliestry te mają masę cząsteczkową 1500—3000, a zwłaszcza 1800—2300; liczba kwasowa wynosi korzystnie poniżej 2, najkorzystniej poniżej 1, liczba hydroksylowa wynosi 40—80, najkorzystniej 50—62.

W sposobie według wynalazku można stosować poliestrodiole uzyskane w taki sposób, że rozkład reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego i kwasu tereftalowego w cząsteczce poliestrodiolu ma charakter przypadkowy. Najkorzystniej jednak stosuje się poliestrodiole blokowe uzyskane przez kondensację dwóch rodzajów oligoestrów, z których jeden zawiera jako składnik kwasowy resztę alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, drugi zaś — resztę kwasu tereftalowego. Takie poliestrodiole składają się więc z segmentów oligoestru alifatycznego (A) i oligoestru kwasu tereftalowego (T). Korzystnie stosuje się takie poliestrodiole blokowe, których strukturę segmentalną można przedstawiać schematem A-T lub T-A-T; struktura taka wynika ze sposobu wytwarzania tych poliestrodioli. Poliestrodiole (kopoliestry, kopoliestrodiole) blokowe stosowane w sposobie według wynalazku składają się z segmentów A i T, których masa cząsteczkowa wynosi co najmniej 500.

Sposób wytwarzania elastomerów uretano-mocznikowych według wynalazku polega na tym, że poliestrodiole składający się z reszt glikolu oraz reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza kwasu adypinowego i reszt kwasu tereftalowego o udziale reszt kwasu tereftalowego w łącznej ilości reszt obu kwasów wynoszącym 5—50% masowych, który to poliestrodiole ma masę cząsteczkową 1200—3000, liczbę hydroksylową 93—37 i liczbę kwasową poniżej 2, po dokładnym wysuszeniu poddaje się reakcji z dwuizocyjanianem w ilości wynoszącej 1,3—2,2 mola na mol poliestrodiolu, a najkorzystniej 1,6—2,0 mola na mol poliestrodiolu. Reakcję prowadzi się w stopie w temperaturze 60—130°C w czasie 1—2 godzin. Następnie sporządza się 45—60% roztwór uzyskanego makrodwuizocyjanianu w rozpuszczalniku polarnym — jak dwumetyloformamid lub dwumetyloacetamid i po ochłodzeniu przeprowadza się wzdłużanie makrodwuizocyjanianu dodając dwuaminę — jak na przykład 4,4'-dwuaminodwufenylometan lub p-fenylendwuaminę w ilości wynoszącej 0,5—1,0 mola na mol grup -NCO

w utrzymanym uprzednio prepolimerze (makrodwuizocyjanianie). W miarę wzrostu lepkości roztworu rozcieńcza się go tym samym rozpuszczalnikiem aż do uzyskania właściwej lepkości. Użytkany roztwór elastomeru uretano-mocznikowego w polarnym rozpuszczalniku o stężeniu 10—40% nadają się do formowania wysokoelastycznych włókien, wylewania folii, powlekania tkanin itp.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że uzyskuje się elastomery uretano-mocznikowe o podwyższonych wskaźnikach temperatury mięknięcia i wytrzymałości zerowej na zerwanie i charakteryzujących się stosunkowo niewielkim pogorszeniem własności wytrzymałościowych po długotrwałym starzeniu termicznym.

Sposób według wynalazku ilustrują szczegółowo poniższe przykłady.

Przykład 1. 1000 części masowych poliestrodiolu o liczbie hydroksylowej 60, liczbie kwasowej 0,3 i masie cząsteczkowej około 1860, uzyskanego przez kondensację poliadypinianu etylenu o masie cząsteczkowej 1500 i politereftalanu etylu o masie cząsteczkowej 500 w stosunku wagowym 90:10, ogrzewa się mieszając przez 1 godzinę w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 5 mm Hg w celu odwodnienia, chłodzi do temperatury 80°C, dodaje 230 części masowych 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu i miesza przez 1 godzinę w atmosferze azotu. Uzyskany prepolimer ochładza się do temperatury 60°C, dodaje 1000 części masowych dwumetyloformamidu i sporządza się roztwór chłodząc jednocześnie do temperatury 25°C. Następnie rozpuszcza się 50-części 4,4'-dwuaminodwufenylometanu w 1000 częściach dwumetyloformamidu i roztwór ten dodaje się do roztworu prepolimeru intensywnie mieszając. W miarę wzrostu lepkości roztwór rozcieńcza się porcjami po 250 części dwumetyloformamidu do uzyskania stężenia 25% i lepkości 20.000—30.000 cP. Uzyskany roztwór elastomeru uretano-mocznikowego po odpowietrzeniu i filtracji nadaje się do formowania wysokoelastycznych włókien uretano-mocznikowych, do wylewania folii, do powlekania tkanin, dzianin, włókien itp.

W celu formowania włókien wysokoelastycznych uzyskany roztwór przetłacza się przez filierę wielootworową do kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 60°C, w której powstaje nitka. Po wysuszeniu uzyskuje się włókno o wytrzymałości na zerwanie 0,70 G/dtex, wydłużeniu do zerwania 700% i naprężeniu przy 200% wydłużenia — 0,14 G/dtex. Zakres temperatury mięknięcia tych włókien wynosi 180/190°C. Temperatura wytrzymałości zerowej na zerwanie, przy obciążeniu 0,002 G/dtex, wynosi 280°C.

Przykład 2. 1000 części masowych poliestrodiolu o liczbie hydroksylowej 58, liczbie kwasowej 2 i masie cząsteczkowej około 1870, uzyskanego przez kondensację poliadypinianu etylenu o masie cząsteczkowej 1300 i politereftalanu etylenu o masie cząsteczkowej 600, w stosunku wagowym 70:30 odwadnia się jak w przykładzie 1. Do odwodnionego poliestrodiolu wprowadza się w temperaturze 70°C 270 części 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu i miesza przez 1,5 godziny w atmosferze azotu. Uzyskany prepolimer ochładza się do tem-

5

peratury 60°C i rozpuszcza w 1000 częściach dwumetyloformamidu. Następnie rozpuszcza się 96 części 4,4'-dwuaminodwufenylometanu w 800 częściach dwumetyloformamidu i roztwór ten wprowadza się do ochłodzonego do temperatury 25°C roztworu prepolimeru. W miarę wzrostu lepkości roztwór rozcieńcza się porcjami po 200 części dwumetyloformamidu do uzyskania wymaganego stężenia i lepkości. Otrzymany roztwór elastomeru uretano-mocznikowego nadaje się do formowania włókien wysokoelastycznych, do wylewania folii, powlekania tkanin i włóknin.

Włókna wysokoelastyczne wytworzone jak opisano w przykładzie 1 mają wytrzymałość na zerwanie 0,6 G/dtex, wydłużenie do zerwania około 600%, temperaturę mięknięcia w zakresie 190/200°C, temperaturę wytrzymałości zerowej na zerwanie, przy obciążeniu 0,002 G/dtex równą 230°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów uretano-mocznikowych przez reakcję poliestrodiołu z nadmia-

6

rem molowym dwuizocyjanianu, a następnie wzdłużanie powstałego makrodwuizocyjanianu w roztworze w silnie polarnym rozpuszczalniku za pomocą dwuaminy, **znamienny tym**, że jako poliestrodiole stosuje się poliestry składające się z reszt glikolu oraz reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego i kwasu tereftalowego, przy czym udział reszt kwasu tereftalowego w łącznej ilości reszt obu kwasów wynosi 5—50% masowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliestrodiole stosuje się kopoliestry blokowe złożone z segmentów oligoestru alifatycznego (A) i oligoestru kwasu tereftalowego (T).

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako poliestrodiole stosuje się kopoliestry blokowe złożone z segmentów oligoestru alifatycznego (A) i oligoestru kwasu tereftalowego (T), których budowę przedstawia schemat A-T lub T-A-T.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako poliestrodiole stosuje się kopoliestry blokowe w których masa cząsteczkowa każdego z segmentów A i T wynosi co najmniej 500.—