



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 12 21 (P. 251220)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 88 09 30

Int. Cl.⁴
C08G 18/32

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Józef Haponiuk, Adolf Balas, Elżbieta Jaczewska,
Andrzej Gieysztor, Jerzy Kuś, Marek Hamulski,
Edward Smarzyński, Jan Owczarzak, Barbara
Gospodarczyk

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych.

W znanych sposobach wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych stosuje się metody: dwustopniową i jednostopniową. W metodzie dwustopniowej z diizocyjanianu na przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i oligomeroli na przykład oligo/adypinianu etylenu/ otrzymuje się prepolimer przy stosunku molowym NCO:OH w zakresie od 10:1 do 2:1, a następnie na otrzymany prepolimer działa się małowcząsteczkowym przedłużaczem łańcuchów na przykład butanodiol-1,4 przy stosunku molowym NCO:OH glikolu w zakresie od 0,9:1 do 1,2:1. Otrzymany w ten sposób stały elastomer uretanowy poddaje się rozdrobnieniu i granulacji. Otrzymany produkt końcowy nadaje się do produkcji wyrobów metodą wtryskową lub wytłaczania. W metodzie jednostopniowej oligomerol na przykład oligo/adypinian etylenu/ miesza się z małowcząsteczkowym przedłużaczem łańcuchów na przykład butanodiol-1,4 przy stosunku molowym OH oligomerolu do OH glikolu w zakresie 0,1:1 do 1,5:1 a następnie na tę mieszaninę działa się diizocyjanianem difenylometanu zachowując stosunek NCO:OH w zakresie od 0,9:1 do 1,2:1. Otrzymany stały elastomer uretanowy po uzyskaniu granulatu nadaje się do produkcji wyrobów metodą wtrysku i wytłaczania.

2

W sposobie wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych według opisu patentowego RFN nr 2059570, stosuje się różne diizocyjaniany jak na przykład 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, i różne oligoeterole i oligoestrole jak na przykład oligo/oxypropyleno/glikol, oligo/oksytetrametyleno/glikol, oligo/E-kaprolaktono/diol, oligo/adypinian etylenu oraz jako przedłużacze łańcuchów diaminy na przykład etylenodiamina, propylenodiamina, butylenodiamina, m i p-fenylodiamina i glikole na przykład glikol etylenowy, propandiol-1,2, butanodiol-1,4, heksanodiol-1,6 oktanodiol-1,8, oraz amino - alkohole jak etanoloamina, propanoloamina, butanoloamina i inne przedłużacze z wymienionych grup związków chemicznych.

Proces syntezy termoplastycznych elastomerów uretanowych według wymienionego opisu patentowego RFN prowadzi się w temperaturze 93÷245°C, zachowując stosunek molowy NCO:OH w zakresie 0,9÷1,2 oraz stosunek molowy oligomerolu (oligomeru o mM 1000÷10000 i wolne grupy OH) do małowcząsteczkowego przedłużacza łańcucha w zakresie 0,1÷10.

Według opisu patentowego RFN nr 1940181 do wytworzenia termoplastycznych elastomerów uretanowych używa się oligoestrole i oligoeterole o masie molowej 800÷3500 a używane małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha z grupy glikoli powinny mieć masę molową nie przekraczającą

300, przy czym prepolimery są otrzymywane w temperaturze $60 \div 180^\circ\text{C}$, przy stosunku molowym NCO:OH w zakresie $3 \div 20$, stosunek oligomera do glikolu powinien być zawarty w przedziale $0,5 \div 14,5$, zaś końcowy stosunek molowy NCO:OH powinien wynosić $0,95 \div 1,1$.

Według opisu patentowego USA nr 323035 proces wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych prowadzi się w temperaturze $60 \div 250^\circ\text{C}$ z oligoestrolu i oligoeteroli o masie molowej w granicach $600 \div 3000$ i przedłużaczy łańcuchów z grupy glikoli o masie molowej do 500.

Według wynalazku sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych na drodze syntezy z oligoestrolu na przykład oligo/adypinianu etylu, oligo/E-kaprolaktono/diolu i/lub oligoeteroli na przykład oligo/oksypropyleno/glikolu, oligo/oksytetrametyleno/glikolu i diizocyjanianu na przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, w obecności małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów, prowadzonej jednoetapowo w temperaturze $60 \div 250^\circ\text{C}$, przy zachowaniu końcowego stosunku NCO:OH w zakresie $0,95 \div 1,1$, po czym uzyskany produkt wygrzewa się w temperaturze $90 \div 110^\circ\text{C}$ w czasie do 24 godzin i poddaje granulacji, charakteryzuje się tym, że jako przedłużacz łańcuchów stosuje się butyn-2-diol-1,4, w takiej ilości aby stosunek molowy użytego oligoesterolu i/lub oligoeterolu do butyn-2-diolu-1,4 zawarty był w przedziale od 0,1:1 do 1,1:1.

Alternatywny sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych na drodze syntezy z oligoestrolu na przykład oligo/adypinianu etylu, oligo/E-kaprolaktono/diolu i/lub oligoeteroli na przykład oligo/oksypropyleno/glikolu, oligo/oksytetrametyleno/glikolu i diizocyjanianu na przykład 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, w obecności małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów, prowadzoną metodą prepolimerową, w temperaturze $60 \div 180^\circ\text{C}$, przy stosunku molowym NCO:OH w zakresie od 10:1 do 2:1 w polimerze, z zachowaniem końcowego stosunku NCO:OH w zakresie $0,95 \div 1,1$, po czym uzyskany produkt wygrzewa się w temperaturze 105°C w czasie do 24 godzin i poddaje się granulacji, charakteryzuje się tym, że jako przedłużacz łańcucha stosuje się butyn-2-diol-1,4, w takiej ilości aby stosunek molowy użytego oligoesterolu i/lub oligoeterolu do butyn-2-diolu-1,4 zawarty był w przedziale od 0,1:1 do 1,5:1.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się termoplastyczne elastomery uretanowe o podobnym zespole własności jak w dotychczas znanych sposobach wytwarzania tego typu polimerów.

Przykład I. 100 części wagowych oligoestrodolu o masie molowej 2000 i liczbie hydroksylowej 56, otrzymanego przez kondensację kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, ogrzewa się do około 100°C i miesza z 4,25 cz. wag. butyno-2,4-diolu-1,4 mającego temperaturę 70°C . Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 110°C i dodaje 26 części wagowych diizocyjanianu difenylometanu, uprzednio ogrzanego do temperatury 60°C . Mieszaninę reakcyjną intensywnie miesza się przez około 45 s i wylewa na tacę metalową ogrzaną

do około 100°C . Tworzywa wygrzewa się następnie na tacy umieszczonej w cieplarni przez 6 godzin w temperaturze 105°C . Otrzymaną płytę poliuretanu o grubości około 1 cm tną się na kostkę i rozdrabniają w młynku nożowym na granulaty termoplastycznego poliuretanu, który jest następnie przetwarzany przez wtrysk i wytłaczanie.

Przykład II. 100 części wagowych oligoestrodolu jak z przykładu pierwszego ogrzewa się do około 100°C i miesza z 3,0 częściami wagowymi butyn-2-diolu-1,4 o temperaturze 70°C oraz 0,02 części wagowych oktenianu cyny jako katalizatora. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 110°C i dodaje 23 części wagowych dwuizocyjanianu dwufenylometanu ogrzanego uprzednio do 60°C . Mieszaninę reakcyjną intensywnie miesza się przez około 15 s i wlewa na ogrzaną do około 100°C tacę metalową. Dalej postępuje się jak w przykł. I. Otrzymuje się termoplastyczny poliuretan, który może być przetwarzany przez wtrysk i wytłaczanie.

Przykład III. 100 części wagowych oligoestrodolu otrzymanego z tlenku propylenu o masie molowej około 2000 i liczbie hydroksylowej 56,6 ogrzewa się do około 100°C i miesza z 3,3 częściami wagowymi dwulaurynianu cyny jako katalizatora. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 120°C i dodaje 25 części wagowych dwuizocyjanianu dwufenylometanu ogrzanego przedtem do temperatury 60°C . Mieszaninę intensywnie miesza się przez 20 s i wylewa na ogrzaną do około 110°C tacę metalową. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się termoplastyczny poliuretan dający się przetwarzać przez wtrysk i wytłaczanie.

Przykład IV. 100 części wagowych oligoestrodolu jak z przykładu I ogrzewa się do około 90°C i dodaje się 21 części wagowych dwuizocyjanianu dwufenylometanu uprzednio ogrzanego do temperatury 60°C intensywnie przy tym mieszając. Następnie podwyższa się temperaturę mieszaniny do 120°C i miesza w tej temperaturze przez 15 minut, po czym obniża się temperaturę do 80°C i miesza przez 45 minut. Otrzymany prepolimer zawiera 7% grup izocyjanianowych. Do prepolimeru ogrzanego do 110°C dodaje się 2,7 cz. wag. butyn-2-diolu-1,4 o temperaturze 70°C . Całość miesza się intensywnie przez 20 s i wylewa na ogrzaną do około 110°C płytę metalową. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się termoplastyczny poliuretan, który przetwarza się przez wtrysk i wytłaczanie.

Przykład V. 100 części wagowych oligoestrodolu jak z przykładu III ogrzewa się do około 100°C i dodaje się 22 części wagowych dwuizocyjanianu dwufenylometanu uprzednio ogrzanego do temperatury 60°C intensywnie przy tym mieszając. Następnie podwyższa się temperaturę do 120°C i miesza przez 15 minut, obniża się temperaturę mieszaniny do 90°C i miesza przez 1 godz. Otrzymany prepolimer zawiera 6% grup izocyjanianowych. Prepolimer ogrzewa się do 110°C i dodaje 2,7 części wagowych butyn-2-diolu-1,4 o temperaturze 70°C , miesza się intensywnie przez 20 s i wylewa na ogrzaną do około 100°C

plytę metalową. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się termoplastyczny poliuretan nadający się do przetwórstwa przez wtrysk i wytłaczanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych na drodze syntezy z oligoestrolu jak oligo/adypinianu/etyleny, oligo/E-kaprolaktono/diolu i/lub oligoeteroli jak oligo/oxypropyleno/glikolu oligo/oxytetrametyleno/glikolu i diizocyjanianu jak 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, w obecności małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów, prowadzonej jednoetapowo, w temperaturze 60—250°C, przy zachowaniu końcowego stosunku NCO:OH w zakresie 0,95÷1,1, po czym uzyskany produkt wygrzewa się w temperaturze 90÷110°C, w czasie do 24 godzin i poddaje granulacji, **znamienny tym**, że jako przedłużacz łańcuchów stosuje się butyn-2-diol-1,4, w takiej ilości aby stosunek molowy użytego oligoestrolu i/lub

oligoeterolu do butyn-2-diolu-1,4 zawarty był w przedziale od 0,1:1 do 1,5:1.

2. Sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów uretanowych na drodze syntezy z oligoestrolu jak oligo/adypinianu/etylu, oligo/E-kaprolaktono/diolu i/lub oligoeteroli, jak oligo/oxypropyleno/glikolu, oligo/oxytetrametyleno/glikolu i diizocyjanianu jak 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, w obecności małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów, prowadzonej metodą prepolimerową, w temperaturze 60÷180°C, przy stosunku molowym NCO:OH w zakresie od 10:1 do 2:1 w prepolimerze, z zachowaniem końcowego stosunku NCO:OH w zakresie 0,95÷1,1, po czym uzyskany produkt wygrzewa się w temperaturze 105°C w czasie do 24 godzin i poddaje granulacji, **znamienny tym**, że jako przedłużacz łańcuchów stosuje się butyn-2-diol-1,4, w takiej ilości aby stosunek molowy użytego oligoestrolu i/lub oligoeterolu do butyn-2-diolu-1,4 zawarty był w przedziale od 0,1:1 do 1,5:1.