

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

70089

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 41/00

Zgłoszono: 18.10.1971 (P. 151 087)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 41/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1974

Twórcy wynalazku: Aleksy Potocki, Adolf Balas, Zygmunt Mrówczyński,
Grzegorz Pałka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania elastomerów uretanowych sieciowanych siarką

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomerów uretanowych sieciowanych siarką, zawierających aktywatory i przyspieszacze oraz napełniacze i zmiękczacze.

Stosowane dotychczas sposoby wytwarzania elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką polegają na reakcji poliaddycji dwuhydroksy-związków poliestrów i polieterów z dwuizocyjanianami. Nienasycone wiązania zdolne do reakcji z siarką w procesie wulkanizacji wprowadzane są na ogół do elastomerów uretanowych dwoma sposobami: W pierwszym sposobie używane są polidiole posiadające w łańcuchach głównych nienasycone wiązania uzyskiwane poprzez użycie do ich syntezy nienasyconych kwasów dwukarboksylowych, jak maleinowego i fumarowego lub nienasyconych glikoli, jak 2-butendiol-1,4. W drugim sposobie nienasycone wiązania wprowadzane są do elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką poprzez użycie do ich syntezy nienasyconych glikoli. Glikole nienasycone stosowane do otrzymywania elastomerów uretanowych spełniają funkcję przedłużaczy łańcuchów i dodawane są zwykle pod koniec procesu syntezy. Zapewnia to otrzymywanie kauczków uretanowych o strukturze blokowej.

Otrzymywane według tych dwóch sposobów elastomery uretanowe posiadają postać stałą i dalszy ich przerób odbywa się na typowych urządzeniach przemysłu gumowego. W czasie przetwórstwa na walcach i w mieszalnikach zamkniętych, wprowadzane są do elastomerów uretanowych, na drodze mechanicznego zmieszania, substancje pomocnicze jak aktywatory i przyspieszacze procesu wulkanizacji, napełniacze i zmiękczacze oraz siarka.

Znane sposoby otrzymywania i przetwórstwa elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką posiadają szereg niedoskonałości i tak stosowanie do syntezy, elastomerów uretanowych posiadających wiązania nienasycone w łańcuchach głównych, prowadzi do otrzymania kauczków wulkanizujących się, co jest dużym utrudnieniem w ich przetwórstwie. Drugi sposób syntezy elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką prowadzący do otrzymywania kauczków z wiązaniami nienasyconymi w łańcuchach bocznych, posiada również tę wadę, że prowadzony jest dwuetapowo.

W pierwszym etapie otrzymuje się zwykle małowcząsteczkowe produkty z polidiole i dwuizocyjanianów a następnie, po obniżeniu temperatury reakcji, dodaje się przedłużacze łańcuchów, nienasycone glikole. Dwustopniowe prowadzenie procesu syntezy w różnych temperaturach wymaga, po pierwszym etapie chłodzenia

masy reakcyjnej dla obniżenia temperatury a następnie, po dodaniu przedłużaczy łańcuchów, nienasyconych glikoli, ponownego ogrzania, w celu podniesienia temperatury reakcji. Proces prowadzenia syntezy elastomerów uretanowych według tego sposobu jest mało kontrolowany i prowadzi do otrzymania produktów o różnych właściwościach. Niedogodny jest również sam przerób elastomerów uretanowych, polegający na mechanicznym zmieszaniu ich z aktywatorami i przyspieszaczami procesu wulkanizacji, napełniaczami i zmiękczacami oraz siarką. Trudny przerób kauczuków uretanowych i duża ilość wydzielającego się ciepła, szczególnie w przypadku dodawania napełniaczy, wymaga stosowania małych namiarów na urządzeniach przetwórczych i intensywnego ich chłodzenia. Występują trudności z otrzymaniem dobrze zhomogenizowanych mieszanek, co rzutuje na właściwości mechaniczne wulkanizatów. Wprowadzenie do stałych kauczuków uretanowych w procesie ich przetworstwa substancji pomocniczych, szczególnie aktywatorów następcza również duże trudności, ze względu na ich hygroskopijność i skłonności do hydrolizy, co powoduje znaczne ich zmiany.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastomerów uretanowych sieciowanych siarką, zawierających aktywatory i przyspieszacze wulkanizacji oraz napełniacze i zmiękczacze, które można wprowadzić do kauczuków w czasie ich syntezy.

W sposobie według wynalazku, do wytwarzania elastomerów uretanowych stosowane są aktywatory procesu wulkanizacji będące jednocześnie katalizatorami syntezy takie jak: halogenki cynku, kobaltu, kadmu, ołowiu i innych metali oraz ich sole nieorganiczne, połączenia kompleksowe halogenków i soli nieorganicznych wymienionych metali z aminami i merkaptanami, poza tym przyspieszaczami wulkanizacji, takie jak merkaptobenzotiazol i jego pochodne.

W sposobie według wynalazku stosuje się typowe napełniacze jak sadze, krzemionki i inne, które miesza się z płynnymi polidiami w reaktorze, jak również typowe zmiękczacze, jak żywica kumaronowa, indenowa i inne również mieszane w reaktorze z płynnymi polidiami.

Do wytwarzania elastomerów w sposobie według wynalazku stosuje się dwuhydroksy-związki typu nasyconych poliestrów, otrzymywane z kwasów dwukarboksylowych szeregu alifatycznego i aromatycznego, glikole lub polietera syntezowane z tlenków alkilenowych oraz dwuizocyjanianu szeregu aromatycznego i alifatycznego, poza tym w sposobie według wynalazku stosuje się nienasycone glikole o ciężarze cząsteczkowym do 800 o ogólnym wzorze OH-R-R'-OH , gdzie R oznacza resztę węglowodoru aromatycznego, alifatycznego, związku cykloalkilowego oraz heterocyklicznego, a R' oznacza resztę węglowodoru alifatycznego posiadającego nienasycone wiązania oraz resztę węglowodoru aromatycznego związku cykloalkilowego i heterocyklicznego z podstawnikami alifatycznymi posiadającymi nienasycone wiązania.

Według wynalazku syntezę elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką prowadzi się jednoetapowo w reaktorze w temperaturze od 60°C do 150°C . Nienasycone glikole z rozpuszczonymi aktywatorami miesza się w reaktorze z polidiami zawierającymi napełniacze i rozpuszczone przyspieszacze wulkanizacji i dodaje dwuizocyjaniany. Następnie dodaje się aktywatory procesu wulkanizacji w ilości 0,1–3% w stosunku do masy kauczuku i przyspieszacze wulkanizacji w ilości 2–6%. Ilość dodawanych nienasyconych glikoli wynosi 0,1–2 moli na 1 mol polidolu.

Proces wytwarzania elastomerów uretanowych prowadzi się przy równomolowym stosunku grup NCO:OH bądź przy nadmiarze molowym dwuhydroksy-związków wynoszącym 0,01–0,2 mola na 1 mol dwuizocyjanianu, bądź przy niewielkim nadmiarze dwuizocyjanianu wynoszącym 0,01–0,2 mola na 1 mol dwuhydroksy-związków.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość dokładnego dozowania aktywatorów i przyspieszaczy wulkanizacji w ilościach, od których zależy prawidłowy przebieg procesu wulkanizacji i właściwości mechaniczne wulkanizatorów. Poza tym sposób według wynalazku pozbawiony jest wad i niedoskonałości występujących w stosowanych sposobach wytwarzania elastomerów uretanowych wulkanizowanych siarką.

P r z y k ł a d: Do reaktora wyposażonego w płaszcz grzejny, pokrywę hermetycznie zamykaną, mieszałko i termometr, wprowadza się 10 moli (20 kg) dokładnie odwodnionego poliesteru o ciężarze cząsteczkowym $M = 2000$ otrzymanego z kwasu adypinowego i mieszaniny glikoli etylenowego i 1,2-propylenowego (70:30) oraz 0,233 kg merkaptobenzotriazolu i 0,932 kg dwusiarczku dwubenzotriazolu, całość intensywnie miesza w temperaturze 110°C do rozpuszczania. W przypadku otrzymywania kauczuku uretanowego z dodatkiem napełniaczy, do układu poliesteru z rozpuszczonym przyspieszaczem wprowadza się napełniacze w ilości 10–60% oraz zmiękczacze w ilości 2–20%. Następnie dodaje eter α -allilowy gliceryny w ilości 5 moli (0,661 kg) z rozpuszczonym chlorkiem cynku w ilości 0,116 kg. Po zamieszaniu dodaje się 15 moli (2,61 kg) dwuizocyjanianu 2,4-toluilenu i reakcję prowadzi w temperaturze 120°C w czasie około 2 godzin. Otrzymany ciekły produkt przenosi się do suszarni i dla dalszego przebiegu reakcji przetrzymuje w temperaturze 140°C przez 12 do 30 godzin. Otrzymany stały produkt, po dodaniu na walcach siarki w ilości 2 g na 100 g kauczuku poddaje się wulkanizacji w temperaturze 143°C w czasie 20–30 minut.

W sposobie według wynalazku otrzymuje się elastomery uretanowe zawierające aktywatory i przyspieszacze wulkanizacji oraz według potrzeby napełniacze i zmiękczacze, posiadające dobre własności przerobowe i dobre własności mechaniczne wulkanizatów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania elastomerów uretanowych sieciowanych siarką, **znamienny tym**, że aktywatory, przyspieszacze procesu wulkanizacji oraz napełniacze i zmiękczacze wprowadza się do kauczuków w czasie ich syntezy.