



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

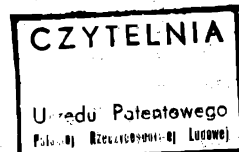
Zgłoszono: 19.06.74 (P. 201672)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

Int. Cl.²
C08G 18/83



Twórcy wynalazku: Adolf Balas, Aleksy Potocki, Andrzej Stelmasik

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk-Wrzeszcz (Polska)

Sposób wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych metodą jednoetapową polegają na reakcji na przykład dwuizocyanianu toluilenu z poliestrolami syntezowanymi z alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i glikoli, względnie polieterolami otrzymywanymi z tlenków alkilenowych w temperaturze 60—110°C, do których uprzednio dodano małowczątkowego przedłużacza łańcuchów z grupy glikoli lub dwuamin i katalizatorów wybranych z grupy III-rzędowych amin jak N-etylomorfolina oraz połączeń metaloorganicznych jak laurynian dwubutylocynowy, propionian fenylortęciowy. Po wymieszaniu w stosunkowo krótkim czasie w którym następuje zapoczątkowanie procesu wytwarzania elastomerów uretanowych, reaktywną, ciekłą mieszaninę wylewa się do form ogrzanych do temperatury 80—110°C, w których następuje proces wytwarzania usieciowanych elastomerów z jednoczesnym formowaniem określonych wyrobów.

Do wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych syntezowanych metodą jednoetapową, z uwagi na wysoką reaktywność substratów, stosuje się specjalne agregaty mieszająco-dozujące, w których składniki są dokładnie odmierzone i systemem rurociągów w sposób ciągły podawane do głowicy mieszającej, wyposażonej w mieszadło me-

2

chaniczne, w której następuje bardzo szybkie wymieszanie składników połączone z zapoczątkowaniem procesu wytwarzania elastomerów uretanowych, a którego zakończenie następuje bezpośrednio w formach.

Niedogodnością znanych sposobów wytwarzania elastomerów uretanowych syntezowanych metodą jednoetapową jest wysoka reaktywność używanych substratów, na co szczególnie wpływ posiadają małowczątkowe przedłużacze łańcuchów i krótki czas płynności mieszaniny reakcyjnej, co stwarza trudności technologiczne wynikające z żelowania mieszaniny reakcyjnej w głowicy mieszającej agregatu dozującego. Wysoka reaktywność substratów służących do wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych powoduje trudności w uzyskaniu jednorodnych, pod względem własności i składu produktów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych o lepszych własnościach, w porównaniu z dotychczas otrzymanymi.

Sposób według wynalazku polega na rozpuszczeniu żywicy cykloheksanonowo-formaldehidowej w poliestrolach lub polieterolach z dodatkiem rozpuszczalników, jak cykloheksanon, chlorobenzen, toluen, benzen i/lub małowczątkowych glikoli, aminoalkoholi i dwuamin, przy czym żywicę cykloheksanonowo-formaldehidową używa się w ilo-

ści wynoszącej od 0,1 mola do 1 mol na 1 mol reagujących grup funkcyjnych pochodzących od poliestrolu, polieteroli, glikoli, aminoalkoholi i dwuamin, przy czym działa się dwuizocyjanianami, jak 4,4'-dwiuizocyjanianem dwufenyloketanu, dwuizocyjanianem toluilu, dwuizocyjanianem 1,5-naftalenu, dwuizocyjanianem sześciometylenu w temperaturze 20—160°C w ilościach wynoszących od 1,1—10 moli dwuizocyjanianu na 1 mol reagujących substancji, korzystnie w obecności katalizatorów wybranych z grupy trzeciorzędowych amin jak N-etylmorfoliny, trójetylenodwuaminy i/lub związków metaloorganicznych jak dwubutyldiizocyanian cynowego, diizocyanianu cynowego, fenylpropionianu rtęciowego i cieklą mieszaninę wlewa się do form, w których w temperaturze 20—160°C powstają usieciowane elastomery uretanowe.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na otrzymaniu elastomerów uretanowych o wysokim stopniu usieciowania wiązaniami chemicznymi, które charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi oraz na możliwości prowadzenia procesu w szerokim przedziale temperatur, co pozwala na otrzymanie różnych typów i odmian elastomerów uretanowych, jak również past, kitów, powłok ochronnych i lakierów, mających dużą zdolność adhezji do szeregu materiałów, odpornych na starzenie, a ponadto mogących znaleźć zastosowanie jako warstwy ochronne metali. Ponadto proces wytwarzania elastomerów uretanowych według wynalazku jest stosunkowo łatwy z uwagi na mniejszą sumaryczną reaktywność używanych substratów.

Sposób usieciowania według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. W 100 g kooligomeru poliadiipinianu etylenu z politereftalanem etylenu rozpuszcza się w temperaturze 90°C 6,78 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehidowej o ciężarze cząsteczkowym 620. Następnie dodaje się 40 g 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenyloketanu i po wymieszaniu całość wylewa się do formy, w której prowadzi się proces sieciowania w temperaturze 120°C, w czasie 24 godzin.

Otrzymuje się usieciowany elastomer uretanowy o twardości 93° Sh A.

Przykład II. Do 380 g poliadiipinianu etylenu dodaje się w temperaturze 80°C 24,8 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehidowej o ciężarze cząsteczkowym 620 rozpuszczonej w 77 g cykloheksanonu. Następnie do układu wprowadza się mieszaninę izomerów 2,4 i 2,6 — dwuizocyjanianu toluilu w ilości 177 g. Po wymieszaniu oraz po ogrzaniu w temperaturze 90°C przez 10 minut całość wylewa się do formy, w której prowadzi się proces sieciowania w temperaturze 110°C. Uzyskuje się usieciowany elastomer uretanowy o twardości 94° Sh A.

Przykład III. 1000 g polialkilenoteteroglikolu otrzymanego z tlenku propylenu ogrzewa się do temperatury 110°C, po czym dodaje się 640 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehidowej. Po rozpuszczeniu oraz ochłodzeniu do temperatury 80°C dodaje się 700 g mieszaniny izomerów 2,4 i 2,6-toluilu. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do form i poddaje procesowi sieciowania w temperaturze 110°C w czasie 24 godzin. Otrzymuje się usieciowany elastomer uretanowy o twardości 99° Sh A.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania usieciowanych elastomerów uretanowych, **znamienny tym**, że żywicę cykloheksanonowo-formaldehidową rozpuszcza się w poliestrolach i/lub w polieterolach, korzystnie z dodatkiem rozpuszczalników jak cykloheksanon, benzen, toluen, octan etylu, chlorobenzen, korzystnie z dodatkiem glikoli, aminoalkoholi, dwuamin, w ilości od 0,1—1 mola żywicy cykloheksanonowo-formaldehidowej na 1 mol reagujących grup funkcyjnych pochodzących od poliestrolu, polieteroli, glikoli, aminoalkoholi i dwuamin, poddaje się działaniu dwuizocyjanianów, jak 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenyloketanu, dwuizocyjanianu toluilu, dwuizocyjanianu-1,5-naftalenu, dwuizocyjanianu sześciometylenu, w temperaturze 20—160°C w ilości 1,1—10 moli dwuizocyjanianu na 1 mol reagującej substancji, korzystnie w obecności znanych katalizatorów, wybranych z grupy III-rzędowych amin i/lub związków metaloorganicznych.