

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66851

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.VI.1968 (P 127 726)

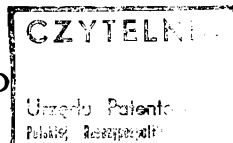
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XII.1972

Kl. 39b⁵, 22/04

MKP C08g 22/04

UKD



Współtwórcy wynalazku: Stefan Fulde, Wiesław Olczyk, Władysław Skwarcz

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elastomeru uretanowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomerów uretanowych wykazujących bardzo dobre własności wiążące i przyczepne.

Znane sposoby wytwarzania elastomerów uretanowych polegają na modyfikacji poliestrów lub polieterów zakończonych grupami wodorotlenowymi, organicznymi dwuizocyjanianami. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 2620516 podaje metodę otrzymywania wymienionych elastomerów przez ogrzewanie poliestrów z dwuizocyjanianem z dodatkiem dwuaminy, w temperaturze 130—140°C. Opis patentowy angielski nr 574134 podaje sposób modyfikowania poliestrów lub polieterów organicznymi dwuizocyjanianami przez zmieszanie dwuizocyjanianów z polioliami w temperaturze poniżej 90°C i następne wygrzewanie tej mieszaniny w temperaturze około 100°C w ciągu 10—15 godzin, aż do osiągnięcia żądanej lepkości.

Wymienione metody otrzymywania poliuretanowych elastomerów dają produkty o zbyt małej elastyczności i wskutek tego nie nadają się do wytwarzania środków wiążących czy powłok dla materiałów elastycznych np. tkanin odzieżowych, skóry, gumy. Wady te usuwa sposób będący przedmiotem wynalazku, który polega na modyfikowaniu poliestrów lub polieterów organicznymi dwuizocyjanianami metodą dwuetapową. W I etapie poliestry lub polieteru zakończone grupami wodorotlenowymi poddaje się reakcji z organicznymi dwuizocyjanianami w temperaturze powyżej 100°C, najlepiej w temperaturze 120—130°C, w ciągu 0,5 do 20 godzin, najlepiej w ciągu 1 do 6 godzin, przy ewentualnej obecności

2

ści rozpuszczalników, następnie w II etapie produkt etapu I poddaje się krótkotrwałej obróbce termicznej w temperaturze powyżej 150°C w ciągu kilkudziesięciu minut. W czasie badań stwierdzono, że krótkotrwałe wygrzewanie w temperaturze 150—160°C poliestrów lub polieterów modyfikowanych dwuizocyjanianami daje nieoczekiwane polepszenie własności gotowego produktu, szczególnie zwiększa się jego elastyczność i mechaniczne wytrzymałości. Należy zaznaczyć, że dłuższe wygrzewanie w temperaturach powyżej 150°C powoduje spadek omawianych własności, produkt zbyt długo grzany traci lepkość, ciemnieje, staje się mętny mało elastyczny.

Elastomery otrzymane według wynalazku nadają się szczególnie do stosowania jako środki klejące dla materiałów elastycznych np. do klejenia tkanin z tkaninami lub z pianką poliuretanową, lub jako powłoki na materiały elastyczne takie jak skóra, guma i tkaniny.

Przykład I. Otrzymywanie kleju. 100 g poliestru uzyskanego z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o liczbie wodorotlenowej około 50 do 60 odwadnia się w temperaturze 120°C i modyfikuje przez dodatek 5 g fenylodwuizocyjanianu utrzymując w tej temperaturze w ciągu 4 do 5 godzin, następnie w celu uzyskania wstępnego wiązania podnosi się temperaturę do 160°C w czasie 20 minut dodaje się octanu etylu do uzyskania 30% roztworu, który stosuje się do klejenia tkanin i laminatów.

Przykład II. Otrzymywanie kleju. 30 g poliestru uzyskanego z kwasu adypinowego i glikolu dwuetyleno-

wego miesza się z 70 g poliestru uzyskanego z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego i odwadnia w temperaturze 120°C następnie modyfikuje się przez dodanie 7,5 g toluileno-dwuizocyjanianu i ogrzewanie w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin. Produkt przejściowy poddaje się następnie ogrzewaniu w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut i rozpuszcza w octanie etylu tworząc 60% roztwór.

Przykład III. Otrzymywanie kleju. 100 g glikolu polietylenowego (polietoksyglikolu) o ciężarze molekułarnym około 1500 ogrzewa się z dodatkiem 0,5 g o-butylofenolu w temperaturze 100°C a następnie modyfikuje się dodając w tej temperaturze 9,2 g toluilenodwuizocyjanianu i utrzymuje się temperaturę w ciągu 30 minut, przy silnym mieszaniu, a następnie podnosi się temperaturę do 150°C utrzymując ją w czasie 20 minut. Otrzymany produkt przejściowy rozcieńcza się 20 g chlorobenzenu lub innego rozpuszczalnika organicznego. Produkt ten z dodatkiem środka sieciującego daje elastyczną spoinę wiążącą gumę, skórę, korek itp.

Przykład IV. Otrzymywanie kleju. Komponent I uzyskuje się modyfikując 70 części odwodnionego poliestru opartego na glikolu dwuetylenowym i kwasie adypinowym rozpuszczonego w 100 częściach chlorobenzenu — trzema częściami rozpuszczonego w 100 częściach chlorobenzenu — trzema częściami dwuizocyjanianu toluilu w temperaturze 130°C w czasie 3 godzin, po czym w celu sieciowania wstępnego podnosi się temperaturę do 150°C utrzymując w niej produkt przejściowy w ciągu 30 minut, następnie obniża się temperaturę do 130°C i dodaje do reagentów 30 części odwodnionego poliestru opartego na kwasie adypinowym glikolu dwuetylenowym i triolu oraz 3,5 dwuizocyjanianu toluilu poddając reakcji w tej temperaturze w ciągu 8 godzin. Po czym odpędza się pod próżnią chlorobenzen, a produkt rozcieńcza się 10% octanu etylu.

Komponent II uzyskuje się poddając reakcji 60 części odwodnionego poliestru opartego na kwasie adypinowym i glikolu etylenowym oraz 40 części poliestru opartego na kwasie adypinowym i glikolu dwuetylenowym i 100 części chlorobenzenu i 8,5 dwuizocyjanianu toluilu w temperaturze 130°C w ciągu 12 godzin. Po odpędzeniu chlorobenzenu dodaje się następnie 120% octanu etylu.

Przykład V. Otrzymywanie lakieru. Przygotowuje się komponent I, który stanowi 100 g poliestru otrzymanego z 3 moli kwasu adypinowego, 3 moli glikolu butylenowego i 1 mola heksantriolu. Przygotowuje się komponent II, mieszając 100 g poliestru otrzymanego jak w komponencie I, ze 100 g chlorobenzenu bezwodnego, odwadnia się przez oddestylowanie 50 g chlorobenzenu, po czym poddaje się modyfikowaniu, wprowadzając w temperaturze 120°C 2 g fenylenodwuizocyjanianu i ogrzewając w ciągu 4 godzin. Następnie otrzymany produkt wstępnie sieciuje się przez wygrzewanie w temperaturze 150°C w ciągu 20 minut, jednocześnie odprowadzając chlorobenzen. Produkt następnie rozpuszcza się w octanie etylu tworząc 80%-owy roztwór. Oba komponenty zmieszane stanowią podstawę lakieru do skór.

Przykład VI. Otrzymywanie lakieru. Przygotowuje się komponent I, który stanowi 40 g poliestru otrzy-

manego z 10 moli kwasu adypinowego, 9 moli glikolu dwuetylenowego i 2 moli glikolu etylenowego. Przygotowuje się komponent II, mieszając 60 g poliestru otrzymanego jak w komponencie I, ze 100 g bezwodnego toluenu, odwadnia się przez oddestylowanie 50 g rozpuszczalnika, oraz modyfikując przez wkroplenie 2 g 2,4 toluilenodwuizocyjanianu oraz ogrzewa w temperaturze 120°C w ciągu 5 godzin, następnie przez 30 minut w 150°C z jednoczesnym odprowadzeniem rozpuszczalnika. Resztę rozpuszczalnika oddestylowuje się pod próżnią i produkt rozpuszcza w octanie etylu tworząc 80% roztwór. Miesza się komponent I i komponent II stosując jako lakier na skórę, gumę po dodaniu środków sieciujących.

Przykład VII. Otrzymywanie lakieru. 50 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, 50 g poliestru z kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu, odwadnia się przez wygrzewanie w temperaturze 100°C pod próżnią. Dodaje się 9,8 g toluilenodwuizocyjanianu w ciągu godziny w temperaturze 110°C i w ciągu 20 minut w temperaturze 160°C po czym ochładza i rozpuszcza w octanie etylu tworząc 30% roztwór. Do 100 g roztworu dodaje się 100 g mieszaniny rozpuszczalników octanu butylu, octanu amylu i acetonu. Roztwór ten stosuje się jako podkład pod właściwy lakier.

Przykład VIII. Klejenie tkanin. 100 g produktu otrzymanego według przykładu I miesza się z 6 g 75% produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluilenodwuizocyjanianu rozpuszczonego w octanie etylu, dodaje się 10 g octanu etylu, całość miesza dokładnie i po 2 godzinnym odstaniu używa do klejenia pianki poliuretanowej z tkaniną.

Przykład IX. Klejenie tkanin i skóry. 100 g produktu otrzymanego według przykładu II miesza się z 3 g rozdrobnionej krzemionki, 5 g trójmetylometano(4,4',4'')-trójizocyjanianu i 20 g acetonu. Całość miesza się dokładnie i po 2 godzinnym odstaniu używa do sklejenia skóry z tkaninami, lub skórą.

Przykład X. Lakierowanie skór. 100 g produktu otrzymanego według przykładu V miesza się z 65 g 70% produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluilenodwuizocyjanianu rozpuszczonego w octanie etylu dodaje 200 g rozpuszczalnika, zawierającego octan etylu, octanu butylu, octanu amylu i cykloheksanon we wzajemnych stosunkach 1:2:2:1, miesza się dokładnie i po 2 godzinach pokrywa skórę.

Przykład XI. Lakierowanie skór. 100 g produktu otrzymanego według przykładu VII, miesza się z 12 g 70% produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluilenodwuizocyjanianu, rozpuszczonego w octanie etylu 100 g octanu etylu 50 g octanu etylu, 50 g cykloheksanonu miesza się dokładnie i po 2 godzinach odstania natryskuje tym roztworem cienką warstwę skórę. Następnie po wysuszeniu skór, nakłada się drugą warstwę lakieru sporządzonego ze 100 g produktu otrzymanego według przykładu VI, 55 g produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluilenodwuizocyjanianu, 30 g octanu etylu, 35 g octanu butylu, 50 g ksylenu, 60 g octanu glikolu etylenowego. Skóry po natryśnięciu suszy się początkowo w temperaturze 40°C w

ciągu 2 godzin, a następnie w ciągu 8 godzin w temperaturze 60°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania elastomeru uretanowego, przez traktowanie poliestrów lub polieterów zawierających grupy wodorotlenowe, dwuizocyjanianami, **znamienny**

tym, że w etapie I poliestry lub polieteru modyfikuje się wstępnie przez traktowanie dwuizocyjanianem w temperaturze powyżej 100°C, najkorzystniej w temperaturze 120—130°C, w ciągu 0,5—20, najkorzystniej 1—6 godzin i następnie w etapie II otrzymany produkt etapu I sieciuje się przez podgrzewanie w temperaturze ponad 150°C najkorzystniej 150—160°C w ciągu kilkudziesięciu minut.

Dotyczy opisu patentowego nr 66851

Errata

Na stronie 2 w łamie 3 w wierszu 26 i 27 od góry niepotrzebnie powtórzono następujący tekst: rozpuszczonego w 100 częściach chlorobenzenu — trzema częściami