



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010153962/04, 29.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2010

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2012 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 27.07.2014 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1297733 A3, 15.03.1987. EP 0311278
A1, 12.04.1989. US 4371684 A, 01.02.1983. SU
859388 A1, 30.08.1981. US 2008/0194789 A1,
14.08.2008. RU 2031905 C1, 27.03.1995

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
акад. Семенова, 1, Учреждение Российской
Академии наук институт проблем химической
физики РАН (ИПХФ РАН), Директору ИПХФ
РАН, акад. С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Михайлов Юрий Михайлович (RU),
Терешатов Василий Васильевич (RU),
Сеничев Валерий Юрьевич (RU),
Ганина Людмила Владимировна (RU),
Смирнов Владимир Станиславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация в лице Министерства
промышленности и торговли РФ
(Минпромторг России) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения полиуретанового термоэластопласта, включающему взаимодействие гидроксилсодержащего олигоэфира с избытком дифенилметандиизоцианата с последующим взаимодействием полученного псевдофорполимера со смесью полиолов, содержащей 1,4-бутандиол и диол с большей молекулярной массой, при этом в качестве гидроксилсодержащего олигоэфира используют полиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 2000, в качестве смеси полиолов используют смесь 1,4-бутандиола и полидиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 800, причем на первой стадии синтеза псевдофорполимер получают при мольном соотношении полиэтиленадипинатдиола

с молекулярной массой 2000 и МДИ 1:2,5÷1:3 соответственно, а состав смеси полиолов, используемой на второй стадии синтеза, соответствует мольному соотношению бутандиол : полидиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 800 от 0,2:0,8 до 0,6:0,4 при общем мольном соотношении на данной стадии изоцианатных групп к гидроксильным, равном 0,98-0,99. Технический результат - создание способа получения полиуретанового термоэластопласта, позволяющего синтезировать композиции с твердостью до 50-70 ед. по Шору при обеспечении возможности ее переработки при 120°C и сохранении высоких прочностных свойств. 1 табл., 19 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 18/12 (2006.01)*C08G 18/32* (2006.01)*C08G 18/42* (2006.01)*C08G 18/76* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010153962/04, 29.12.2010**(24) Effective date for property rights:
29.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: **29.12.2010**(43) Application published: **10.07.2012** Bull. № 19(45) Date of publication: **27.07.2014** Bull. № 21

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akad. Semenova, 1, Uchrezhdenie Rossijskoj
Akademii nauk institut problem khimicheskoy fiziki
RAN (IPKhF RAN), Direktor IPKhF RAN, akad.
S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Mikhajlov Jurij Mikhajlovich (RU),
Tereshatov Vasilij Vasil'evich (RU),
Senichev Valerij Jur'evich (RU),
Ganina Ljudmila Vladimirovna (RU),
Smirnov Vladimir Stanislavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaja Federatsija v litse Ministerstva
promyshlennosti i trgovli RF (Minpromtorg
Rossii) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing a thermoplastic polyurethane elastomer which includes reacting a hydroxyl-containing oligoester with excess diphenylmethane diisocyanate, followed by reacting the obtained pseudo-prepolymer with a mixture of polyols containing 1,4-butanediol and a diol with a higher molecular weight, wherein the hydroxyl-containing oligoester used is polyethylene adipate diol with molecular weight of 2000, the mixture of polyols used is a mixture of 1,4-butanediol and polydiethylene adipate diol with molecular weight of 800, wherein at the first synthesis step, the pseudo-prepolymer is obtained with molar ratio of polyethylene

adipate diol with molecular weight of 2000 to diphenylmethane diisocyanate of 1:2.5-1:3 respectively, and the mixture of polyols used at the second synthesis step corresponds to the molar ratio of butanediol to polydiethylene adipate diol with molecular weight of 800 from 0.1:0.8 to 0.6:0.4, with overall molar ratio at said step of isocyanate groups to hydroxyl groups of 0.98-0.99.

EFFECT: method of producing a thermoplastic polyurethane elastomer, which enables synthesis of a composition with Shore hardness of up to 50-70 units, while enabling processing thereof at 120°C and maintaining high strength properties.

1 tbl, 19 ex

Изобретение касается композиций на основе полиуретановых термоэластопластов и может быть использовано в резинотехнической промышленности.

Известно, что полиуретановые термоэластопласты (ПУ ТЭП) могут быть получены на основе простых и сложных полиэфиров, причем полиуретаны на основе простых полиэфиров более стойки к гидролизу, а на основе сложных полиэфиров более устойчивы к окислительной деструкции.

Известен одностадийный способ получения ПУ ТЭП. Синтез осуществляется с использованием олигомерных диолов, диизоцианатов и удлинителей цепи, в качестве которых используются, как правило, низкомолекулярные диолы (Гоульдвассер Д.Д., Ондер К. Патент СССР №1297733, кл. C08G 18/32. Оpubл. 1987). При одностадийном синтезе смешение гидроксилсодержащих компонентов с диизоцианатом производится сразу.

Кроме того, известен двухстадийный синтез, в котором на первой стадии готовят изоцианатсодержащий псевдофорполимер на основе олигоэфира и диизоцианата, взятого с избытком. На второй стадии производят реакцию псевдофорполимера с низкомолекулярным диолом. В известном способе получения композиций полиуретановых термоэластопластов в качестве удлинителя цепи используют не один низкомолекулярный полиол, а два (например, смесь 1,4-бутандиола с другими низкомолекулярными диолами). Данный способ получения полиуретановых композиций наиболее близки по технической сущности к предлагаемому изобретению.

Составы полиуретановых термоэластопластов, полученные с применением двух низкомолекулярных диолов, имеют высокую прочность. Недостатком способа-прототипа является получение композиций с повышенной твердостью (80-95 ед. по Шору А), высокой температурой переработки (выше 160°C). Повышенная твердость является препятствием для применения материала в тех случаях, когда требуется большая деформация эластичного изделия при дозированной нагрузке (например, окрасочные валики в полиграфии), а высокая температура переработки осложняет введение в состав компонентов с ограниченной термостойкостью (например, красители на основе производных анилина).

Задачей изобретения является способ получения полиуретанового термоэластопласта, позволяющий синтезировать композиции с твердостью до 50-70 ед. по Шору при обеспечении возможности ее переработки при 120°C и сохранении высоких прочностных свойств.

При получении полиуретанового термоэластопласта, включающего взаимодействие гидроксилсодержащего олигоэфира с избытком дифенилметандиизоцианата с последующим взаимодействием полученного псевдофорполимера со смесью полиолов, содержащей 1,4-бутандиол и диол с большей молекулярной массой. Где в качестве гидроксилсодержащего олигоэфира используют полиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 2000, в качестве смеси полиолов используют смесь 1,4-бутандиола и полидиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 800, причем на первой стадии синтеза псевдофорполимер получают при мольном соотношении полиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 2000 и МДИ 1:2,5÷1:3 соответственно, а состав смеси полиолов, используемой на второй стадии синтеза, соответствует мольному соотношению бутандиол:полидиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 800 от 0,2:0,8 до 0,6:0,4 при общем мольном соотношении на данной стадии изоцианатных групп к гидроксильным, равном 0,98-0,99.

Сущность заявляемого изобретения заключается в следующем. При получении полиуретанового термоэластопласта путем взаимодействия гидроксилсодержащего

олигоэфира с избытком дифенилметандиизоцианата с последующим введением смеси полиолов до исчезновения изоцианатных групп в качестве гидроксилсодержащего олигоэфира используют полиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 2000, в качестве смеси полиолов используют смесь 1,4-бутандиола и

5 полидиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 800, причем на первой стадии синтеза псевдофорполимер получают при мольном соотношении полиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 2000 и МДИ 1:2,5÷1:3 соответственно, а состав смеси полиолов, используемой на второй стадии синтеза, соответствует мольному соотношению бутандиол:полидиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 800 от 0,2:0,8 до 0,6:0,4 при общем мольном соотношении изоцианатных групп к гидроксильным, равном 0,98-0,99. Полученные полиуретановые термоэластопласты имеют твердость по Шору А 50-70 ед., способны к переработке при 120°C и обладают высокими прочностными свойствами. Ниже приведено описание исходных компонентов, используемых для синтеза термопластичного полиуретана:

15 1. Полиэтиленадипинатдиол. Торговая марка полиэфир П6 (ТУ 38.103582-85) или ОМА-1950 (ТУ 2226-010-50643915-2004). Представляет собой продукт взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем. Молекулярная масса 2000. Соответствует следующей формуле:



20 где

$n=10.4$, кислотное число 0,8-1,3 мг КОН/г, содержание гидроксильных групп 1,6-1,8%.

2. Полидиэтиленадипинатдиол. Торговая марка полиэфир ПДА-800 (ТУ 38.103287-80). Молекулярная масса 800. Представляет собой продукт взаимодействия адипиновой кислоты с диэтиленгликолем.

25 Соответствует следующей формуле:



где

$n=3$, кислотное число 0,8-1,2 мг КОН/г, содержание гидроксильных групп 4,1-4,4%.

30 4. Полибутиленадипинатдиол, используемый в прототипе, представляет собой продукт взаимодействия адипиновой кислоты с бутандиолом-1,4. Молекулярная масса 2286. Функциональность 2. Гидроксильное число 49 мг КОН/г.

5. 1,4-Бутандиол.

6. 4,4'-дифенилметандиизоцианат. Техническое название МДИ.

35 Синтез полиуретанового термоэластопласта предпочтительно вести двухстадийным методом. При этом компоненты предварительно обезвоживают известным способом, например вакуумированием при перемешивании и температуре 70-80°C. Стадию образования псевдофорполимера проводят в диапазоне температур 50-100°C при перемешивании 3-5 часов. Полученный таким образом форполимер анализируют на фактическое содержание изоцианатных групп и подвергают далее взаимодействию со смесью удлинителя цепи и олигомерного полиэфирполиола в диапазоне температур 50-80°C при вакуумировании. Отвакуумированную гомогенную реакционную смесь переносят в подходящую литьевую форму и ставят на термостатирование в диапазоне температур 70-90°C (2 суток). Готовые образцы вырезают из пластин отвержденного полимера и подвергают стандартным физико-механическим испытаниям на растяжение по ГОСТ 270-75. Индекс расплава определяют в пластометре по ГОСТ 11645-73. Твердость по Шору А измеряется по ГОСТ 263-75.

Сущность изобретения характеризуется следующими примерами.

Пример 1

К 80 г (0,04 моль) полиэфира П-6, отвакуумированного 4 часа при 80°C и охлажденного затем до 50°C, добавляют 25 г (0,1 моль) МДИ и перемешивают затем 1 час при этой же температуре, а затем 2 часа при 70°C. Получают псевдофорполимер с содержанием 4,8% изоцианатных групп (эффективная молекулярная масса, рассчитанная по содержанию изоцианатных групп, равна 1750), обладающий стабильностью в течение двух недель при хранении в герметичном виде при температуре ниже 10 градусов.

К 105 г (0,06 моль) полученного псевдофорполимера добавляют предварительно обезвоженный под вакуумом (6 часов при 70°C) бутандиол 5,29 г (0,0588 моль).

Реакционную смесь интенсивно перемешивают 2 минуты при 60°C при вакуумировании и заливают в литьевую форму.

Полиуретановый состав отверждается при 80°C 16 час.

Пример 2

К 105 г псевдофорполимера из примера 1 добавляют 4,23 г бутандиола (0,04704 моль) и 9,41 г (0,01176 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 3

К 105 г псевдофорполимера из примера 1 добавляют 3,18 г (0,03528 моль) бутандиола и 18,82 г (0,02352 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 4

К 105 г псевдофорполимера из примера 1 добавляют 2,12 г (0,02352 моль) бутандиола и 28,22 г (0,03528 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 5

К 105 г псевдофорполимера из примера 1 добавляют 1,06 г (0,01176 моль) бутандиола и 37,63 г (0,04704 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 6

К 105 г псевдофорполимера из примера 1 добавляют 3,21 г (0,03564 моль) бутандиола и 19,01 г (0,02376 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 7

К 80 г (0,04 моль) полиэфира П-6, отвакуумированного 4 часа при 80°C и охлажденного затем до 50°C, добавляют 30 г (0,12 моль) МДИ и перемешивают затем 1 час при этой же температуре, а затем 2 часа при 70°C. Получают псевдофорполимер с содержанием 6,05% изоцианатных групп (эффективная молекулярная масса равна 1388), обладающий стабильностью в течение двух недель при хранении в герметичном виде при температуре ниже 10 градусов. К 83,28 г (0,06 моль) псевдофорполимера добавляют 5,29 г (0,0588 моль) бутандиола и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 8

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 4,23 г бутандиола (0,04704 моль) и 9,41 г (0,01176 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 9

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 3,7 г (0,04116 моль) бутандиола и 14,11 г (0,01764 моль) ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 10

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 3,18 г (0,03528 моль) бутандиола и 18,82 г (0,02352 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 11

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 2,12 г (0,02352 моль)

бутандиола и 28,22 г (0,03528 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 12

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 1,06 г (0,01176 моль) бутандиола и 37,63 г (0,04704 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 13

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 3,21 г (0,03564 моль) бутандиола и 19,01 г (0,02376 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 14

К 80 г (0,04 моль) полиэфира П-6, отвакуумированного 4 часа при 80°C и охлажденного затем до 50°C, добавляют 20 г (0,08 моль) МДИ и перемешивают затем 1 час при этой же температуре, а затем 2 часа при 70°C. Получают псевдофорполимер с содержанием 3,35% изоцианатных групп (эффективная молекулярная масса равна 2507), обладающий стабильностью в течение двух недель при хранении в герметичном виде при температуре ниже 10 градусов. К 75,21 г (0,03 моль) псевдофорполимера добавляют 1,59 г (0,01764 моль) бутандиола и 9,41 г (0,01176 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 15

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 3,08 г (0,0342 моль) бутандиола и 18,24 г (0,0228 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 16

К 83,28 г псевдофорполимера из примера 7 добавляют 3,24 г (0,036 моль) бутандиола и 19,2 г (0,024 моль) полиэфира ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 17

К 80 г (0,04 моль) полиэфира П-6, отвакуумированного 4 часа при 80°C и охлажденного затем до 50°C, добавляют 35 г (0,14 моль) МДИ и перемешивают затем 1 час при этой же температуре, а затем 2 часа при 70°C. Получают псевдофорполимер с содержанием 7,2% изоцианатных групп (эффективная молекулярная масса равна 1167), обладающий стабильностью в течение двух недель при хранении в герметичном виде при температуре ниже 10 градусов. К 70,02 г (0,06 моль) псевдофорполимера добавляют 3,7 г (0,04116 моль) бутандиола и 14,11 г (0,01764 моль) ПДА-800 и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 18

К 83,28 г (0,06 моль) псевдофорполимера из примера 7 добавляют 5,4 г (0,06 моль) бутандиола и перерабатывают согласно примеру 1.

Пример 19 (контрольный)

Подиуретановый термоэластопласт синтезировали из 100 г олигобутадиенадипинатдиола с молекулярной массой 2286, 7,5 г бутандиола, и 31,2 МДИ согласно Quiring B., Niederdellmann G., Wagner H. Патент США №4371684, кл. C08G 18/42. Оpubл. 1981. (прототип).

В таблице приведены свойства полиуретанов, полученных по предлагаемому способу. Из таблицы видно, что композиции полиуретана, изготавливаемые по предлагаемому способу, имеют величины твердости в диапазоне 50-70 ед. по Шору А и удовлетворительное значение индекса расплава и таким образом могут быть переработаны по известным методам переработки термоэластопластов уже при температуре 120°C. Выход соотношений между компонентами за заявляемые пределы

ведет к получению материалов с серьезным ухудшением не менее чем по одной из контролируемых технических характеристик. Увеличение соотношения NCO/OH до 1,0 и выше или выход за пределы соотношения МДИ/олигоэфир=2,5-3 при получении псевдофорполимера приводит к невозможности переработки полученного ПУ ТЭП при 120°C (снижение индекса расплава до нуля). Выход за пределы предлагаемого соотношения между бутандиолом и олигоэфиром ПДА-800 приводит к выходу значения твердости по Шору А за рамки заявляемых пределов (50-70 ед.).

Предлагаемое техническое решение принципиально отличается от известных способов, т.к. при получении полиуретановых термоэластопластов известным способом используют один тип олигоэфира. Взаимосвязь твердости с относительной долей низкомолекулярного удлинителя цепи в общем количестве гидроксилсодержащих компонентов является очевидной, однако конкретные соотношения между вышеуказанными компонентами, гарантирующие соответствующий конкретный уровень твердости и возможность переработки при 120°C, очевидными не являются.

Таким образом, заявляемый способ получения полиуретанового термоэластопласта позволяет синтезировать композиции с твердостью до 50-70 ед. по Шору при обеспечении возможности ее переработки при 120°C и сохранении высоких прочностных свойств (см. таблицу).

Таблица									
Характеристики полиуретановых композиций									
№	Соотношение		Соотношение ПДА-800: бутандиол (мольное)	Твердость по Шору А, ед.	Прочность при разрыве, МПа	Условное напряжение при деформации 100% E, МПа	Критическая деформация при разрыве мБкр, %	Индекс расплава, г/10 мин 120°C	Примечание
	МДИ/олигоэфир при получении псевдофорполимера	NCO/OH При (утверждении)							
1	2,5	0,98	0	86	21,1	2,25	954	0	Контрольный по содержанию ПДА-800
2	2,5	0,98	0,2	72	20,1	2,2	940	0,33	Основной
3	2,5	0,98	0,4	62	15,2	1,5	910	1,42	Основной
4	2,5	0,98	0,6	50	7,1	0,74	890	3,1	Основной
5	2,5	0,98	0,8	37	3,0	0,44	750	4,9	Контрольный по содержанию ПДА-800
6	2,5	0,99	0,4	62	16,9	1,65	1020	0,42	Основной
7	3	0,98	0	87	19,8	4,9	794	0,02	Контрольный по содержанию ПДА-800
8	3	0,98	0,2	75	23,2	2,7	916	0,23	Основной
9	3	0,98	0,3	70	20,3	1,8	1078	0,50	Основной
10	3	0,98	0,4	65	17,4	1,6	860	1,34	Основной
11	3	0,98	0,6	53	8,2	0,8	800	2,9	Основной
1-2	3	0,98	0,8	41	3,3	0,5	720	4,4	Контрольный по содержанию ПДА-800
13	3	0,99	0,4	65	19,4	1,6	970	0,42	Основной
14	2	0,98	0,4	62	12,2	1,35	850	0	Контрольный по соотношению NCO/OH при синтезе псевдофорполимера
15	3	0,95	0,4	70	5,2	1,8	650	2,2	Контрольный по соотношению NCO/OH
16	3	1	0,4	70	20,8	1,81	840	0	Контрольный по соотношению NCO/OH
17	3,5	0,98	0,3	71	17,2	1,85	790	0,12	Контрольный по соотношению NCO/OH при синтезе псевдофорполимера
18	3	1,0	0	85	15,7	4,5	804	0	Контрольный по соотношению NCO/OH
19		0,96	-	88	49,2	-	438	0	Прототип

Формула изобретения

Способ получения полиуретанового термоэластопласта, включающий взаимодействие гидроксилсодержащего олигоэфира с избытком дифенилметандиизоцианата с последующим взаимодействием полученного псевдофорполимера со смесью полиолов, содержащей 1,4-бутандиол и диол с большей молекулярной массой, отличающийся тем,

что в качестве гидроксилсодержащего олигоэфира используют полиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 2000, в качестве смеси полиолов используют смесь 1,4-бутандиола и полидиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 800, причем на первой стадии синтеза псевдофорполимер получают при мольном соотношении полиэтиленадипинатдиола с молекулярной массой 2000 и МДИ 1:2,5÷1:3 соответственно, а состав смеси полиолов, используемой на второй стадии синтеза, соответствует мольному соотношению бутандиол:полидиэтиленадипинатдиол с молекулярной массой 800 от 0,2:0,8 до 0,6:0,4 при общем мольном соотношении на данной стадии изоцианатных групп к гидроксильным равном 0,98-0,99.

10

15

20

25

30

35

40

45