



(51) МПК  
*C08L 75/06* (2006.01)  
*C08G 18/68* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК  
*C08L 75/06* (2019.02); *C08G 18/7614* (2019.02); *C08G 18/7621* (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2018110747, 26.03.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 26.03.2018

Дата регистрации:  
 24.04.2019

Приоритет(ы):  
 (22) Дата подачи заявки: 26.03.2018

(45) Опубликовано: 24.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:  
 420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68,  
 ФГБОУ ВО "КНИТУ", Отдел патентно-  
 изобретательской деятельности

(72) Автор(ы):

**Бакирова Индира Наилевна (RU),  
 Аминова Алсу Маратовна (RU),  
 Самуилов Александр Яковлевич (RU),  
 Галкина Наталья Викторовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Казанский национальный  
 исследовательский технологический  
 университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: **М.Р.ГЕРЦЕНЗОН,  
 Г.Е.НОВИКОВ, А.И.МАРЕЙ,  
 М.А.БЕРКОВИЧ "Изучение  
 кристаллизации литьевых уретановых  
 эласомеров на основе полиэфиров"/. Журнал  
 "Синтез, химия и физика полимеров", N 15,  
 1975, С.99-103. RU 2088618 C1, 27.08.1997. RU  
 2088619 C1, 27.08.1997. US 9012590 B2,  
 21.04.2011.**

(54) **Литьевая полиуретановая композиция**

(57) Реферат:

Изобретение относится к рецептурам литьевых полиуретановых композиций, предназначенных для получения изделий конструкционного назначения в нефтяной, нефтедобывающей, автомобильной и других областях промышленности. Литьевая полиуретановая композиция содержит полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000, 2,4-толуилендиизоцианат, 1,1,1-

триметилпропан и удлинитель цепи. В качестве удлинителя цепи она содержит 2,2-бис-[4-(2-оксизтокси)-фенил]-пропан. Технический результат - получение полиуретана на основе литьевой полиуретановой композиции с эластичностью, превышающей на 10-30% и сохранением ее во времени, а термостойкость на 28-37°C. 3 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 686 187**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C08L 75/06* (2006.01)  
*C08G 18/68* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)

(52) CPC

*C08L 75/06* (2019.02); *C08G 18/7614* (2019.02); *C08G 18/7621* (2019.02)(21) (22) Application: **2018110747, 26.03.2018**(24) Effective date for property rights:  
**26.03.2018**Registration date:  
**24.04.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **26.03.2018**(45) Date of publication: **24.04.2019** Bull. № 12

Mail address:

**420015, Tatarstan, g. Kazan, ul. K. Marksa, 68,  
FGBOU VO "KNITU", Otdel patentno-  
izobretatelskoj deyatel'nosti**

(72) Inventor(s):

**Bakirova Indira Nailevna (RU),  
Aminova Alsu Maratovna (RU),  
Samuilov Aleksandr Yakovlevich (RU),  
Galkina Natalya Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Kazanskij natsionalnyj  
issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet"  
(FGBOU VO "KNITU") (RU)**

(54) **CAST POLYURETHANE COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to formulations of cast polyurethane compositions intended for production of structural articles in oil, oil producing, automotive and other industries. Cast polyurethane composition contains polyethylene glycol adipate with molecular weight 1,850–2,000, 2,4-toluene diisocyanate, 1,1,1-

trimethylol propane and chain extender. Chain extender is 2,2-bis-[4-(2-oxoethoxy)phenyl] propane.

EFFECT: obtaining polyurethane based on cast polyurethane composition with elasticity exceeding by 10–30 % and its preservation in time, and heat resistance by 28–37 °C.

1 cl, 3 tbl

RU 2 686 187 C 1

RU 2 686 187 C 1

Изобретение относится к рецептурам литевых полиуретановых композиций, предназначенных для получения изделий конструкционного назначения, используемых в нефтяной, нефтедобывающей, автомобильной и других отраслях промышленности.

5 Известна литевая полиуретановая композиция, содержащая полиэтиленгликольадипинат, диизоцианат, полиуретановые отходы на основе сложных полиэфиров, хлористый бензоил и катализатор -производные диметиламинометилфенола, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

10	полиэтиленгликольадипинат	84,5-70
	диизоцианат	11-12
	производные диметиламинометилфенола	0,3-1,2
	полиуретановые отходы на основе сложных полиэфиров	4,5-18
	хлористый бензоил	0,1-1,0,

см. RU Патент №2088618, МПК C08L 75/06 (1995.01), C08K 5/09 (1995.01), 1996.

15 Полиуретан на основе указанной композиции в процессе хранения и эксплуатации кристаллизуется, что приводит к снижению его эластичности.

Известна литевая полиуретановая композиция, содержащая полиэтиленгликольадипинат, 2,4-толуилендиизоцианат и катализатор 2-диметиламинометилфенол или 2,4-бис-(диметиламинометил) фенол, или их смесь в соотношении 1:0,8-1,2, соответственно, см. RU Патент №914574, МПК C08G 18/18 (1980.01), 1982.

Полиуретан на основе данной композиции с течением времени кристаллизуется и теряет эластичность.

25 Наиболее близким по технической сущности является литевая полиуретановая композиция, содержащая полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000, 2,4-толуилендиизоцианат, 1,1,1-триметилпропан и удлинитель цепи 1,4-бутандиол, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

30	Полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000	81,77-82,9
	2,4-толуилендиизоцианат	14,42-15,38
	1,1,1-триметилпропан	1,78-1,90
	1,4-бутандиол	0,90-0,95,

35 см. Статья "Изучение кристаллизации литевых уретановых эластомеров на основе сложных полиэфиров", М.Р. Герцензон, Г.Е. Новиков, А.И. Марей, М.А. Беркович/. Журнал «Синтез, химия и физика полимеров» №15, 1975. С. 99-103.

Полиуретан на основе этой композиции с течением времени кристаллизуется, что ведет к снижению его эластичности, и он становится не пригодным для использования. Кроме того, полиуретан является недостаточно термостойким.

40 Технической проблемой является увеличение эластичности полиуретана и ее сохранение с течением времени, а также повышение термостойкости полиуретана.

45 Техническая проблема решается литевой полиуретановой композицией, содержащей полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000, 2,4-толуилендиизоцианат, 1,1,1-триметилпропан и удлинитель цепи, согласно изобретению, в качестве удлинителя цепи она содержит 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

	Полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000	79,85-81,08
--	--	-------------

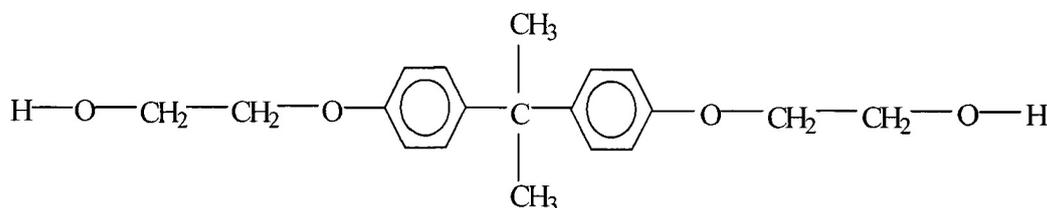
2,4-толуилендиизоцианат	14,11-15,02
1,1,1-триметилпропан	1,74-1,85
2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	3,07-3,27

Решение технической задачи позволяет получить полиуретан с повышенным значением эластичности, превышающим прототип на 10-30%, и сохранением ее в течение длительного периода времени. Кроме того, полиуретан характеризуется термостойкостью, превышающей прототип на 28-37°C.

Характеристика веществ, используемых в композиции:

Полиэтиленгликольадипинат, сложный полиэфир, твердое воскообразное белое вещество без механических включений, ММ 1850 -2000, ТУ 2226-010-50643915-2004;

2,4-толуилендиизоцианат, прозрачная жидкость, ММ 174, содержание NCO-групп 48,2% мае, ТУ 113-38-95-90; 1,1,1-триметилпропан, многоатомный спирт, белый порошок, ММ 134,  $T_{\text{восп}}$  184°C, ТУ 38.102101-76; 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан, многоатомный спирт, белый порошок, ММ 316,  $T_{\text{пл}}$  110 С°, ГЧ 10,76, химическая формула



см. RU Патент №2534774, МПК C09D 175/08 (2006.01), C08G 18/48 (2006.01), C08G 18/24 (2006.01), C08G 18/72 (2006.01), C08G 18/76 (2006.01), 2013.

Данное изобретение иллюстрируют следующие примеры конкретного выполнения: Пример 1 (по прототипу), мас. ч.:

К полиэтиленгликольадипинату с молекулярной массой 1850-2000 в количестве 81,77-82,9, добавляют соответственно, 1,1,1-триметилпропан 1,78-1,90, 1,4-бутандиол 0,90-0,95 и 2,4-толуилендиизоцианат в количестве 14,42-15,38. Смешение полиуретановой композиции ведут при температуре 80°C в течение 30 минут. Затем реакционную массу заливают в предварительно смазанные кремнийорганическим вазелином и прогретые при 120°C щелевые формы. Отверждение полиуретана ведут при 120°C в течение 24 часов. Далее образцы извлекают из форм и выдерживают при комнатной температуре не менее 10 суток и подвергают испытаниям. Пример 2 (по заявляемому объекту)

Полиуретановую литьевую композицию получают путем смешения компонентов при следующем соотношении, мас. ч.:

Полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850	79,85
1,1,1-триметилпропан	1,85
2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	3,27
2,4-толуилендиизоцианат	15,02.

К смеси полиэтиленгликольадипината с молекулярной массой 1850, 1,1,1-триметилпропана, 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропана добавляют 2,4-толуилендиизоцианат. Смешение всех компонентов ведут при температуре 80°C в течение 30 минут, после чего реакционную массу заливают в предварительно смазанные кремнийорганическим вазелином и прогретые при 120°C щелевые формы и отверждают при 120°C в течение 24 часов. Полученные образцы извлекают из форм, при комнатной температуре выдерживают не менее 10 суток и подвергают испытаниям. Пример 3

аналогичен примеру 2.

Полиуретановую литьевую композицию получают путем смешения компонентов при следующем соотношении, мас. ч.:

5	Полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой	81,08
	1,1,1-триметилпропан	1,74
	2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	3,07
	2,4-толуилеандиизоцианат	14,11.

10 Эластичность по отскоку определяют по ГОСТ 6950-73. Твердость по Шору - согласно ГОСТ 263-75.

Условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяют по ГОСТ 270-75 на разрывной машине РМИ 250 при скорости растяжения 500 мм/мин.

15 Термостойкость образца определяют по значениям температуры потери массы, оценивают по температуре начала деструкции ( $T_1$ ), температуре полупериода этапа разложения ( $T_2$ ); завершающей температуре деструкции ( $T_3$ ), определяемых по касательным к термогравиметрическим кривым по ГОСТ Р 56721-2015. Испытания проводят на приборах «STA 6000» («Perkin-Elmer», США) при скорости нагрева 5 град  
20 мин<sup>-1</sup> в токе воздуха.

Испытание образцов проводят спустя 10, 30 дней, 1 год после их получения.

Данные по составу литьевой полиуретановой композиции и физико-механическим свойствам полиуретана на основе этой композиции по примерам 1, 2 и 3 через 10 дней  
25 приведены в таблице 1, в таблице 2 - через 30 дней, таблица 3 - через 1 год.

Таблица 1 - Состав композиции и свойства полиуретанов на ее основе  
через 10 дней

30 Состав композиции, мас.ч., и свойства полиуретана на ее основе через 10 дней	Примеры		
	1 По прототипу	2	3
Полиэтиленгликольадипинат	81,77 - 82,9	79,85	81,08
2,4-толуилеандиизоцианат	14,42-15,38	15,02	14,11
1,1,1-триметилпропан	1,78 -1,90	1,85	1,74
1,4-бутандиол	0,90 - 0,95	-	-
35 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	-	3,27	3,07
Морфологическая структура	Не закристаллизо- ванная	Не закристал- лизованная	Не закристал- лизованная
Эластичность по отскоку, %	32 – 38	42	46
40 Условная прочность при растяжении, МПа	38 – 45	40	46
Относительное удлинение при разрыве, %	400 - 600	440	620
Твёрдость по Шору	58 – 62	60	56
Температуры потери массы:			
45 $T_1$ , °C	337 – 342	370	364
$T_2$ , °C	367 – 375	403	397
$T_3$ , °C	399 – 405	436	429

Таблица 2 - Свойства полиуретанов через 30 дней

Свойства полиуретана	Примеры		
	1 По прототипу	2	3
Морфологическая структура	Закристаллизованная	Не закристаллизованная	Не закристаллизованная
Эластичность по отскоку, %	25 – 30	42	46
Условная прочность при растяжении, МПа	40 – 48	40	46
Относительное удлинение при разрыве, %	360 – 580	440	620
Твёрдость по Шору	71 – 80	60	56
Температуры потери массы:			
$T_1, ^\circ\text{C}$	337 – 342	370	364
$T_2, ^\circ\text{C}$	367 – 375	403	397
$T_3, ^\circ\text{C}$	399 – 405	436	429

Таблица 3 - Свойства полиуретанов через 1 год

Свойства полиуретана	Примеры		
	1 По прототипу	2	3
Морфологическая структура	Закристаллизованная	Не закристаллизованная	Не закристаллизованная
Эластичность по отскоку, %	25 – 30	42	46
Условная прочность при растяжении, МПа	40 – 48	40	46
Относительное удлинение при разрыве, %	360 – 580	440	620
Твёрдость по Шору	71 – 80	60	56
Температуры потери массы:			
$T_1, ^\circ\text{C}$	337 – 342	370	364
$T_2, ^\circ\text{C}$	367 – 375	403	397
$T_3, ^\circ\text{C}$	399 – 405	436	429

Как видно из примеров конкретного выполнения, заявленная композиция позволяет получать полиуретан не кристаллизующийся в течение 1 года, в то время как образец по прототипу кристаллизуется в течение 30 дней. Показатель эластичности по отскоку у полиуретана на основе заявляемой композиции на 10-30% выше, чем у прототипа. Кроме того, по термостойкости полиуретан, полученный на основе заявляемой композиции, превосходит прототип на 28-37°C.

## (57) Формула изобретения

Литьевая полиуретановая композиция, содержащая полиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1850-2000, 2,4-толуилендиизоцианат, 1,1,1-триметилпропан и удлинитель цепи, отличающаяся тем, что в качестве удлинителя цепи она содержит 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

	Полиэтиленгликольадипинат	
	с молекулярной массой 1850-2000	79,85-81,08
	2,4-толуилендиизоцианат	14,11-15,02
10	1,1,1-триметилпропан	1,74-1,85
	2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	3,07-3,27

15

20

25

30

35

40

45