

22g

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89122

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C09d 3/72

Zgłoszono: 22.05.73 (P. 162741)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.².
C09D 3/72

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Stanisław Chrzan, Piotr Zięba,
Józef Staniewski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Lakier poliuretanowy do lakierowania skór

Przedmiotem wynalazku jest lakier poliuretanowy typu dwukomponentowego do lakierowania skór, nadający się szczególnie do lakierowania skór za pomocą nowoczesnych urządzeń, tzw. polewarek.

Znane dwukomponentowe lakiery poliuretanowe składają się z mieszanin poliestrów, lub poliestrów i poliuretanów i organicznych rozpuszczalników. Środkiem utwardzającym dla tych lakierów są preparaty izocyjanianowe otrzymane najczęściej przez reakcję 3 moli toluilenodwuiizocyjanianu z 1 molem trójmetylopropanu lub heksantriolu. Utwardzający preparat jest trójfunkcyjnym izocyjanianem o ciężarze cząsteczkowym 600–1000.

Wymienione składniki miesza się ze sobą bezpośrednio przed nakładaniem na skóry. Tego typu lakiery wysychają wolno w ciągu 24–36 godzin, dając powłoki o stosunkowo małej elastyczności. Dla poprawienia tych mankamentów, wprowadzono środki utwardzające o większym ciężarze cząsteczkowym otrzymanym np. przez większe spolimeryzowanie trójmetylopropanu z toluilenodwuiizocyjanianem otrzymując cząsteczki o ciężarze 3000–5000. Lakiery utwardzone tymi preparatami szybciej wysychały ale dawały bardziej twarde i kruche powłoki o znacznie mniejszym połysku niż poprzednie.

Dość dobre pod względem elastyczności lakiery otrzymywano stosując mieszaninę poliestrów i preparatu izocyjanianowego otrzymanego z trimeryzacji sześciometylenodwuiizocyjanianu, wykazują one jednak mniejszy połysk. Ogólną wadą wymienionych wyżej lakierów szczególnie przy nakładaniu lakierów na skóry za pomocą nowoczesnych urządzeń – polewarek jest zlewanie się lakieru z nierówności i pofałdowań skóry, ze względu na fakt, że skór przeznaczonych do lakierowania za pomocą polewarek nie można napinać na ramy. Skóra nie napięta na ramie nie ma równej powierzchni. Powierzchnia jej jest mniej lub więcej pofałdowana. Po nałożeniu lakieru z grzbietów fałd skóry zlewa się lakier w zagłębienia tworząc tzw. zlewy, tj. matowe miejsca na grzbietach fałd i grube powłoki w miejscach zlewania w zagłębieniach fałd. Zjawisko to obniża jakość skór, gdyż widoczne są plamy z nierównomiernego nałożenia lakieru. Dodatkowym mankamentem jest pękanie powłok w jej grubych miejscach zlewu.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego lakieru, który pozwala uzyskać na skórach równe elastyczne powłoki o wysokim połysku, o dużej wytrzymałości na wielokrotne zginanie, a zarazem nie zlewającego się z nierównej powierzchni skóry. Zadanie to osiągnięto przez opracowanie odpowiedniej kompozycji lakieru według wynalazku składającego się z mieszaniny 35–75 części wagowych rozgałęzionego poliuretanu z liniowym po-

liestrem w ilości 5–25 części wagowych oraz z rozgałęzionym prepolimerem uretanowym zakończonym grupami izocyjanianowymi, w ilości 20–60 części wagowych, rozpuszczonymi w 100–800 częściach wagowych rozpuszczalników organicznych na 100 części wagowych lakieru.

W badaniach stwierdzono, że dobre własności wysychania lakieru uzyskuje się dodając do polioliowych składników lakieru preparat izocyjanianowy o wielkości cząsteczek takiej, by ciężar cząsteczkowy utwardzającego poliizocyjanianu wynosił przynajmniej 5000. Tą wielkość cząsteczki osiągnano przez przereagowywanie produktów poliizocyjanianowych z dwuaminami lub glikolami np. etylenowym, dwuetylenowym, butylenowym. Powłoki lakierów utwardzanych tymi preparatami traciły jednak połysk w tym większym stopniu im większy był ciężar cząsteczkowy izocyjanianu utwardzającego oraz proporcjonalnie do wielkości jego cząsteczki zmniejszała się przyczepność i elastyczność powłok. Stosowanie do powiększania cząsteczki poliizocyjanianu poliesterów liniowych poprawiło elastyczność powłok ale nie poprawiło przyczepności i połysku. Stosowanie rozgałęzionych poliesterów prowadziło do szybkiego żelowania prepolimeru.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że własności lakieru zostają znacznie poprawione gdy w skład zestawu wchodzi prepolimer izocyjanianowy otrzymany z reakcji poliesterów kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, dwuetylenowego, butylenowego z ewentualnym dodatkiem trioli lub w reakcji poliuretanów otrzymanych z przereagowania toluilenodwuiizocyjanianu i wyżej wymienionych poliesterów lub z ich mieszanin z preparatami poliizocyjanianowymi posiadającymi przynajmniej 3 wolne grupy izocyjanianowe w cząsteczce, korzystnie z produktem reakcji 1 mola trójmetylopropanu z 3 molami toluilenodwuiizocyjanianu lub z produktem trimeryzacji 3 moli sześciometylenodwuiizocyjanianu. Wymienione komponenty dodaje się w takiej ilości by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych w prepolimerze wynosił powyżej 1,5 korzystnie 2,5 do 8. Przygotowanie prepolimeru polega na przereagowaniu całej lub większej części ilości związku izocyjanianowego, potrzebnego do utwardzania danego zestawu lakieru, z omawianymi wyżej polioli (poliesterami lub poliuretanami) bez stosowania rozpuszczalników lub z niewielką ich ilością. Prepolimer reaguje się w ciągu 2 do 24 godzin i po tym czasie dodaje do zestawu lakieru.

Poliuretan rozgałęziony wchodzący w skład zestawu otrzymany jest z przereagowania toluilenodwuiizocyjanianu z mieszaniną poliesterów: poliestru kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu, o ciężarze cząsteczkowym około 1200 i liczbie wodorotlenowej około 170, oraz poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej około 40. Liniowy poliester wchodzący w skład lakieru wg wynalazku otrzymany jest z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej około 40. Rozpuszczalnikami stosowanymi są ketony lub estry takie jak aceton, cykloheksanon, octan etylu, octan butylu, ewentualnie aromatyczne węglowodory np. benzen, toluen, ksylen itp.

Lakier według wynalazku odznacza się bardzo szybkim wysychaniem, daje powłoki o zwiększonym połysku, o bardzo dużej przyczepności, dużej elastyczności. Skóry lakierowane tym lakierem mają bardzo dużą wytrzymałość na wielokrotne zginanie, lakier według wynalazku nalewa się równo na powierzchnię skór nie tworząc tzw. zlewów na nierównościach powierzchni. Istotną rolę w uzyskaniu tych korzystnych własności odgrywa skład lakieru, pozwalający przez dodatki specjalnego prepolimeru uzyskać budowę cząsteczki, która będąc rozgałęzioną, ma rozgałęzienia rozmieszczone nierównomiernie ale zgrupowane punktowo w sposób dwustopniowy. Prepolimer, który jest rozgałęziony dość silnie, ma rozmieszczone punktowo zagęszczenia rozgałęzień. Prepolimer ten wiążąc składniki lakieru (średnio lub słabo rozgałęzione) w sieć przestrzenną, powoduje także punktowe zagęszczanie dalszych rozgałęzień. W ten sposób cząsteczka przestrzenna powłoki ma obszary „twarde” składające się ze stref o zagęszczonych rozgałęzieniach oraz obszary „miękie”, składające się ze stref o budowie bardziej liniowej. I ten fakt wpływa na korzystne własności lakieru według wynalazku.

Przykład I. 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 miesza się z 50 g produktu reakcji 3 moli sześciometylenodwuiizocyjanianu z 1 molem wody rozpuszczonym w 15 g octanu etylu, mieszaninę zamyka się szczelnie, chroniąc przed dostępem wilgoci z powietrza i pozostawia na 24 godziny. Następnie do otrzymanego prepolimeru wprowadza się 100 g lakieru (otrzymanego z 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu, o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170, 45 g poliestru liniowego z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, przereagowanych z 0,85 g toluilenodwuiizocyjanianem, z dodatkiem następnie 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, 2 g nitrocelulozy i 0,05 g żywicy metylofenylosilikonowej, oraz 0,5 g hydroksy-4-metoksybenzofenonu oraz 15 g cykloheksanonu) 80 g octanu etylu, 50 g octanu butylu, 50 g toluenu i 50 g cykloheksanonu, dokładnie miesza i po 0,5 godziny mieszaninę tę nakłada za pomocą polewarki na skóry garbowane przygotowane do lakierowania i zagruntowane pigmentowaną żywicą akrylową. Po lakierowaniu skóry utrzymuje się w pozycji poziomej w ciągu 2 godzin w

temperaturze pokojowej, po czym przenosi się je do suszarni susząc w temperaturze 40°C w ciągu 15 godzin. Po tym czasie powłoka jest utrwalona.

Przykład II. 10 g 90% roztworu w octanie etylu poliuretanu otrzymanego z reakcji mieszaniny 20 części wagowych poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2200 i liczbie wodorotlenowej 60, 80 części wagowych poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, 5, 6 częściami wagowymi tolilennodwizocyjanianu – miesza się z 55 g 70% roztworu w octanie etylu preparatu poliizocyjanianowego otrzymanego z 1 mola trójmetylolopropanu i 3 moli tolilennodwizocyjanianu. Mieszaninę zostawia się w zamkniętym naczyniu na okres 2 godzin. Następnie do otrzymanego prepolimeru wprowadza się 100 g lakieru (otrzymanego z 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170, 60 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, 15 g cykloheksanonu 1 g nitrocelulozy, 0,1 g żywicy metylofenylosilikonowej, 0,3 g nadtianu kobaltu, 1,2 g tolilennodwizocyjanianu, oraz po przereagowaniu – z dodatkiem 5 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, 5 g tlenku żelaza, 1 g sadzy, 2 g tlenku chromu i 0,8 g 2-hydroksy-4-oktano-oksybenzofenonu/250 g mieszaniny rozpuszczalników organicznych ksylenu, estru acetoctowego i octanu butylu w stosunku wagowym 15:50:35. Całość miesza się dokładnie, odstawia na 0,5 godziny i nakłada za pomocą polewarki na skóry garbowane, przygotowane w normalny sposób do krycia lakierem, gruntowane pigmentowaną żywicą kazeinowobutadienową. Po pokryciu skóry pozostawia się w pozycji poziomej na okres 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przenosi się skóry do suszarni i suszy w temperaturze 40°C w ciągu 6 godzin, a następnie w temperaturze 60°C w ciągu 3 godzin, po tym czasie powłoka jest utrwalona.

Przykład III. 25 g 80% lakieru – roztworu w cykloheksanonie mieszaniny poliestru i poliuretanu, zawierającej 1 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym 2100, 10 g poliuretanu, produktu reakcji 0,2 g tolilennodwizocyjanianu z 7,6 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170 i poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, miesza się z 54 g 75% produktu reakcji 1 mola trójmetylolopropanu z 3 moli tolilennodwizocyjanianu rozpuszczonego w octanie etylu. Całość miesza się i odstawia w szczelnym naczyniu na 5 godzin. Następnie do tego prepolimeru dodaje się 75 g 80% lakieru roztworu w cykloheksanonie mieszaniny poliestru i poliuretanu otrzymanego z 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170, 60 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym 2100, oraz 1,2 g tolilennodwizocyjanianu, 1 g nitrocelulozy 0,1 g żywicy metylofenylosilikonowej 0,1 g 2-etylokapronianu cynowego i po przereagowaniu tej mieszaniny z dodatkiem 5 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym 2100, 20 g cykloheksanonu. Następnie dodaje się 80 g cykloheksanonu, 60 g octanu butylu, 20 g octanu etylu i 20 g estru acetoctowego. Całość miesza się dokładnie i po 15 minutach odstawia. Lakier nakłada się na skóry garbowane, przygotowane w normalny sposób do lakierowania, zagruntowane pigmentowaną żywicą poliuretanową za pomocą polewarki, lub przez natryskiwanie pistoletem natryskowym. Po pokryciu skóry pozostawia się w pozycji poziomej na okres 2 godzin w temperaturze pokojowej po czym przenosi się je do suszarni i suszy w temperaturze 40°C w ciągu 3 godzin i następnie w temperaturze 50°C w ciągu 7 godzin. Po tym czasie powłoka lakierowa jest utrwalona.

Przykład IV. 15 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego i heksantriolu o ciężarze cząsteczkowym 2300 i liczbie wodorotlenowej 50 miesza się z 68 g produktu reakcji 3 moli sześciometylennodwizocyjanianu z 1 molem wody, rozpuszczonym w 15 g octanu etylu, dodaje się 15 g cykloheksanonu i 5 g octanu butylu i całość miesza się i zamyka szczelnie w naczyniu pozostawiając na 10 godzin. Następnie do otrzymanego prepolimeru wprowadza się 100 g lakieru (otrzymanego z 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu, o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170, 45 g poliestru liniowego z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, przereagowanych z 0,85 g tolilennodwizocyjanianu z dodatkiem następnie 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, 2 g nitrocelulozy i 0,05 g żywicy metylofenylosilikonowej i 15 g cykloheksanonu) 80 g octanu etylu, 80 g octanu butylu, 50 g cykloheksanonu, dokładnie miesza się w ciągu 0,5 godziny i mieszaninę tę nakłada za pomocą polewarki na garbowane skóry, przygotowane do lakierowania zagruntowane pigmentowaną wodną dyspersją poliuretanową. Po lakierowaniu skóry utrzymuje się w pozycji poziomej w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przenosi się je do suszarni susząc w temperaturze 40°C w ciągu 18 godzin po tym czasie powłoka jest utrwalona.

Przykład V. 5 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,4 butylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i liczbie wodorotlenowej 50, 10 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2200 i liczbie wodorotlenowej 60, oraz 13 g 90% roztworu w octanie etylu poliuretanu otrzymanego z reakcji mieszaniny 20 części wagowych poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2200 i liczbie wodorotlenowej 60, 80 części wagowych poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 i 5,6 częściami wagowymi toluilenodwuzocyjanianu miesza się z 73 g 75% produktu reakcji 3 moli toluilenodwuzocyjanianu i 1 mola trójmetylopropanu, dodaje 30 g cykloheksanonu i 30 g octanu etylu i całość dokładnie miesza, szczelnie zamyka i zostawia na 3 godziny. Po tym czasie dodaje się do otrzymanego prepolimeru 100 g lakieru (otrzymanego jak lakier w przykładzie I), miesza w ciągu 0,5 godziny i nakłada za pomocą polewarki na garbowane skóry przygotowane do lakierowania, zagruntowane pigmentowaną żywicą akrylową. Po pokryciu skóry pozostawia się w pozycji poziomej na okres 2 godzin i przenosi do suszarni susząc w temperaturze 40°C 18 godzin. Po tym czasie powłoka lakierowa jest utrwalona.

Przykład VI. Lakier o składzie 35 części wagowych poliuretanu otrzymanego z przereagowania 2,2 g toluilenodwuzocyjanianu z 60 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym około 2100 oraz z 40 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 170 i ciężarze cząsteczkowym około 1200, i 5 części wagowych poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym około 2100 oraz 60 części wagowych rozgałęzionego prepolimeru poliuretanowego otrzymanego z 45 g produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluilenodwuzocyjanianu i 15 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu etylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 50 i ciężarze cząsteczkowym około 2300, oraz 120 części wagowych octanu etylu, 50 części wagowych cykloheksanonu i 80 części octanu butylu nakłada się za pomocą polewarki na skóry gruntowane pigmentowanymi żywicami akrylowymi, otrzymuje się skóry o wysokim połysku, o elastycznej powłoce wysychającej w ciągu 12 godzin.

Przykład VII. Lakierem o składzie 50 części wagowych poliuretanu otrzymanego z przereagowania 0,8 g toluilenodwuzocyjanianu z 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym około 2100, 50 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu o liczbie wodorotlenowej 170 i ciężarze cząsteczkowym około 1200, 10 części poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o liczbie wodorotlenowej 40 i ciężarze cząsteczkowym około 2100, 40 części wagowych prepolimeru otrzymanego z 35 g produktu trimeryzacji 3 moli sześciometylenodwuzocyjanianu i 1 mola wody oraz 5 g poliuretanu otrzymanego z reakcji toluilenodwuzocyjanianu i poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego i triolu oraz 100 części wagowych octanu etylu, 100 części wagowych toluenu i 100 części wagowych octanu glikolu etylenowego pokrywa się za pomocą polewarki skóry gruntowane żywicami butadienowymi. Otrzymuje się skóry lakierowe o powłoce bardzo elastycznej, o wysokim połysku, wysychającej w ciągu 14 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Lakier poliuretanowy do lakierowania skór otrzymany z mieszaniny poliuretanów i poliestrów na bazie kwasu adypinowego i glikoli, z n a m i e n n y t y m, że składa się z mieszaniny 35–75 części wagowych poliuretanu otrzymanego z przereagowania toluilenodwuzocyjanianu z mieszaniną poliestrów: z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, oraz z kwasu adypinowego i glikolu butylenowego i triolu, z 5 do 25 częściami wagowymi poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 oraz z 20 do 60 częściami wagowymi rozgałęzionego prepolimeru poliuretanowego o cząsteczce zakończonej grupami izocyjanianowymi rozpuszczonymi w 100 do 800 częściach wagowych rozpuszczalników organicznych na 100 części lakieru nie zawierających grup z aktywnym wodorem takich jak octan etylu, octan butylu, cykloheksanon.

2. Lakier według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako prepolimer poliuretanowy stosuje się prepolimer otrzymany przez reakcję poliuretanów, otrzymanych z toluilenodwuzocyjanianu i poliestrów kwasu adypinowego i glikoli etylenowego, dwuetylenowego, butylenowego z ewentualnym dodatkiem trioli i/lub poliestrów, z kwasu adypinowego i glikoli etylenowego i dwuetylenowego z ewentualnym dodatkiem trioli – ze związkiem polizocyjanianowym posiadającym przynajmniej 3 grupy izocyjanianowe w cząsteczce, użytym w takim nadmiarze, by stosunek grup izocyjanianowych do wodorotlenowych prepolimeru wynosił powyżej 1,5 – korzystnie 2,5 do 8.