



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08g 22/08

Zgłoszono: 01.06.74 (P. 171 591)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C08G 18/54

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

Twórca wynalazku: Adolf Balas

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych polegają na reakcji dwuizocyjanianów z glikolami lub poliestrolami syntetyzowanymi z kwasów dwukarboksylowych i glikoli oraz laktonów lub polieterolami otrzymanymi przez polimeryzację tlenków alkilowych np. etylenowego i propylenowego lub z mieszaninami wymienionych składników polioliowych z dodatkiem dwuamin, przy czym dwuizocyjaniany stosowane są w nadmiarze molowym.

Powstający w wyniku poliaddycji polimer uretanowy ulega usieciowaniu w wyniku reakcji grup uretanowych względnie mocznikowych z nadmiarem molowym dwuizocyjanianu. Wytwarzają się poprzeczne wiązania z udziałem grup allofanowych i biuretowych.

W innych sposobach usieciowania polimery uretanowe otrzymuje się z dwu i trójizocyjanianów w reakcji z trójfunkcyjnymi poliestrolami oraz polieterolami oraz z dodatkiem małowartościowych glikoli względnie dwuamin. W tych sposobach wskutek trójfunkcyjności półproduktów wyjściowych, tworzące się polimery uretanowe są usieciowane.

Niedogodnością znanych dotychczas sposobów wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych jest stosunkowo niska odporność termiczna otrzymanych produktów, z uwagi na rozkład w

2

podwyższonej temperaturze sieciujących wiązań allofanowych i biuretowych oraz małą odporność na hydrolizę. Polimery usieciowane z udziałem wiązań uretanowych posiadają wprawdzie wiązania sieciujące o nieco wyższej odporności termicznej, ale również charakteryzują się małą odpornością na hydrolizę.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych o lepszych własnościach w porównaniu z dotychczasowymi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na żywicę cykloheksanowo-formaldehadową, która syntetyzowana jest w postaci brył przez polikondensację cykloheksanonu z formaldehydem w środowisku wodnym, wobec dodatku wodorotlenku sodu jako katalizatora, lub w postaci perełek, prowadząc proces w środowisku wodnym, wobec emulgatorów i koloidu ochronnego oraz wodorotlenku sodu jako katalizatora, działa się dwuizocyjanianami, jak 4,4'-dwuizocyjanianem dwufenylometanu lub 2,4 i 2,6-dwuizocyjanianem toluenu lub 1,5-dwuizocyjanianem naftalenu lub dwuizocyjanianu sześciometylenowego, w ilościach wynoszących od 1 mola do 10 moli dwuizocyjanianu na 1 mol żywicy, korzystnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego np. benzenu, toluenu, cykloheksanonu, chlorobenzenu w temperaturze 20—180°C, korzystnie w obecności katalizatora wybranego z grupy trzeciorzędowych amin np. N-etylmorfoli-

ny, trójetylenodwuaminy, N,N',N'',N'''-czterometylo-1,3-butylenodwuaminy i/lub związków metaloorganicznych np. dwubutylodwulaurynianu cynowego, dwulaurynianu cynawego, propionianu fenylortęciowego i w atmosferze gazu obojętnego.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na uzyskaniu polimerów uretanowych o wysokim stopniu usieciowania, odpornych na działanie rozpuszczalników aromatycznych i alifatycznych oraz chlorowcopochodnych węglowodorów, jak również odpornych na hydrolizę i działanie wodnych roztworów kwasów i zasad oraz czynników atmosferycznych.

Ponadto otrzymane według sposobu usieciowane polimery uretanowe charakteryzują się dużą odpornością termiczną, dobrą przyczepnością do różnych materiałów i mogą być stosowane jako powłoki ochronne i lakierowe.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I. Do typowego reaktora z wyposażeniem wprowadza się 62 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehadowej, 170 g chlorobenzenu i 195 g dwuizocyjanianu 2,4- i 2,6-toluilenu o składzie 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6. Całość ogrzewa się w temperaturze 100°C w czasie 2 godzin. Otrzymuje się wypadający z roztworu produkt polimeryczny.

Przykład II. Do typowego reaktora z wyposażeniem wprowadza się 62 g żywicy cykloheksanonowo-formaldehadowej, 50 g octanu etylu, 50 g

toluenu, 5 g cykloheksanonu, 6,2 g oktenianu cyny oraz 134 g dwuizocyjanianu sześciometylowego. Całość ogrzewa się w temperaturze 80°C w czasie 1 godziny, a następnie otrzymany roztwór wylewa się na powierzchnię metalowej płytki i poddaje sieciowaniu w temperaturze 60°C. Otrzymuje się cienką powłokę skutecznie chroniącą metal przed korozją, odporną na działanie czynników atmosferycznych i typowych rozpuszczalników organicznych oraz roztworów wodnych kwasów i zasad.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów uretanowych, znamienny tym, że na żywicę otrzymaną z cykloheksanonu i formaldehydu działa się dwuizocyjanianami, 1,4-dwuizocyjanianem dwufenylometanu, 2,4-dwuizocyjanianem toluilenu, 1,5-dwuizocyjanianu naftalenu lub dwuizocyjanianu sześciometylenowego w ilościach 1—10 moli dwuizocyjanianu na 1 mol żywicy, korzystnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego benzenu, chlorobenzenu, cykloheksanonu, toluenu, w temperaturze 20—180°C, korzystnie w obecności katalizatora wybranego z grupy trzeciorzędowych amin, N-etylomorfoliny, trójetylenodwuaminy, N,N',N'',N'''-czterometylo-1,3-butylenodwuaminy i/lub związków metaloorganicznych, dwubutylodwulaurynianu cynowego, dwulaurynianu cynawego, propionianu fenylortęciowego i w atmosferze gazu obojętnego.