

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 96099

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.07.75 (P. 181975)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

MKP

C07c 119/04

Int. Cl.².

C07C 119/042

Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Henryka Szpakowska, Edward Smarzyński,
Tadeusz Cieśla, Stanisław Harnacki

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”, Bydgoszcz;
Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania prepolimerów izocyjanianowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy prepolimerów izocyjanianowych stosowanych do utwardzania poliuretanowych preparatów powłokowych.

Znane są powszechnie sposoby syntezy prepolimerów izocyjanianowych z organicznych dwuizocyjanianów z alkoholami polihydroksylowymi, między innymi z gliceryny i glikoli. Preparaty te zawierają około 10% wolnego toluilenodwuiizocyjanianu, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla utwardzenia poliuretanów. Znane są sposoby pozwalające na zmniejszenie ilości wolnego toluilenodwuiizocyjanianu na przykład przez odparowanie nieprzereagowanego toluilenodwuiizocyjanianu na specjalnych cienkowarstwowych wyparkach – sposób opisany w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 981560 lub przez ekstrakcję nieprzereagowanego izocyjanianu węglowodora-
mi alifatycznymi lub cykloalifatycznymi – według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 840500, lub przez jego adsorpcję sorbentami według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 985144.

Stosowane metody wytwarzania prepolimerów izocyjanianowych z minimalną zawartością monomerycznego izocyjanianu są kłopotliwe, wymagające wprowadzenia dodatkowych materiałów lub specjalnych urządzeń. Prepolimery izocyjanianowe otrzymane znanymi sposobami z gliceryny i glikoli użyte jako substancje utwardzające powłoki poliuretanowe powodują zmniejszenie ich przyczepności i mają słabszą wytrzymałość na wielokrotne zginanie.

Stwierdzono, że prepolimery izocyjanianowe o bardzo małej zawartości wolnego izocyjanianu można otrzymać przez związanie wolnego izocyjanianu dodatkiem wody lub innych związków chemicznych.

Stwierdzono również, że produkt reakcji gliceryny i acetonu pozwala na związanie nieprzereagowanego toluilenodwuiizocyjanianu. W trakcie badań nieoczekiwanie stwierdzono, że wiązanie toluilenodwuiizocyjanianu produktem reakcji gliceryny i acetonu poprawia własności prepolimeru, zwiększa przyczepność powłok, ich rozlewność i elastyczność. Ponadto zaobserwowano także, że elastyczność i rozlewność powłok polepsza dodatek stearyloizocyjanianu.

Stwierdzono również, że dwuetapowe prowadzenie procesu przez otrzymanie wstępnego prepolimeru w pierwszym etapie i następne jego przedłużenie wpływa na polepszenie własności elastycznych powłok utwar-

dzonych danym prepolimerem, a dodatek wody wiąże jednocześnie część wolnego toluilenodwizocyjanianu oraz przedłuża prepolimer zwiększając korzystnie jego cząsteczkę i rozgałęzienie.

Natomiast dodatek, niewielkich ilości polimerów takich jak poliakrylany, polioctan winylu, poliestry, poliuretany, polimery epoksydowe o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000, poprawia rozlewność i elastyczność utwardzonych powłok.

Wymienione spostrzeżenia zostały wykorzystane przy opracowaniu sposobu otrzymywania prepolimeru izocyjanianowego nie zawierającego wolnego izocyjanianu, który użyty jako środek utwardzający poliuretanowe preparaty powłokowe daje powłoki o dużej przyczepności, elastyczności i wytrzymałości, znacznie wyższej niż powłoki otrzymane z prepolimerów otrzymanych znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku polega na dwuetapowym prowadzeniu syntezy.

W pierwszym etapie do roztworu toluilenodwizocyjanianu w niereaktywnym organicznym rozpuszczalniku wprowadza się mieszaninę gliceryny i glikolu dwuetylenowego lub butylenowego, ewentualnie mieszaninę obu glikoli i gliceryny. Następnie dodaje się dla przyspieszenia reakcji związki organiczne cyny dwu lub cztero-wartościowej i wygrzewa mieszaninę w temperaturze 40–85°C otrzymując roztwór wstępnego prepolimeru izocyjanianowego. Stosuje się takie ilości substancji wyjściowych by stosunek grup NCO/OH użytych komponentów wynosił 1,6 do 2,4 korzystnie 1,8 do 2,2. Syntezę wstępnego prepolimeru w pierwszym etapie można prowadzić w ten sposób, że do roztworu toluilenodwizocyjanianu wprowadza się glicerynę, a po przereagowaniu jej z toluilenodwizocyjanianem dodaje się glikole. Związki organiczne cyny takie jak 2-etylokapronian cynawy, bislaurynian dwubutylocynowy, biskaprylan dwuoktylocynowy stosuje się w ilości 0,01–0,5%, korzystnie 0,02–0,1% w stosunku do ilości komponentów wyjściowych.

W celu ułatwienia przebiegu reakcji toluilenodwizocyjanianu z polihydroksyzwiązkami stosuje się bezwodne rozcieńczalniki organiczne nie posiadające grup reagujących z izocyjanianem takie jak aceton, octan etylu, metyloetyloketon, toluen, cykloheksanon.

W drugim etapie produkt etapu pierwszego przedłuża się przez reakcję z wodą, która powoduje powiększenie cząsteczki prepolimeru i jej większe rozgałęzienie. Wprowadzona woda reaguje także z nieprzereagowanym toluilenodwizocyjanianem wbudowując go w cząsteczkę prepolimeru. Wodę wprowadza się w ilości 0,1 do 0,3% w stosunku do ilości substancji wyjściowych. Następnie dodaje się produkt reakcji – 1 mola gliceryny z 1 molem acetonu o wzorze przedstawionym na rysunku w ilości 0,1 do 5% korzystnie 0,2 do 2% w stosunku do ilości substancji wyjściowych i wygrzewa się w ciągu przynajmniej 15 minut w temperaturze 40–85°C. Produkt ten reaguje z resztą wolnego toluilenodwizocyjanianu i zostaje wbudowany w cząsteczkę prepolimeru, poprawiając korzystnie jego własności. Następnie dodaje się stearyloizocyjanian w ilości 0,1–10% korzystnie 0,5 do 4% w stosunku do ilości substancji wyjściowych. Wygrzewa się całość w ciągu przynajmniej 15 minut w temperaturze 40–85°C. Następnie dodaje się ewentualnie polimery akrylowe, estrowe, winylowe, uretanowe, epoksydowe o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000 w ilości 0,1 do 5% w stosunku do substancji wyjściowych to jest w stosunku do masy adduktu toluilenodwizocyjanianu z polihydroksyzwiązkami. Ponadto dodaje się chlorek benzoilu w ilości 0,02 do 2% i wygrzewa mieszaninę przynajmniej w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 40–85°C. Otrzymuje się prepolimer w postaci klarownej lub lekko mętnej lepkiej cieczy o zawartości grup izocyjanianowych od 5 do 12%.

Przykład I. Do kolby 500 ml wprowadza się 75 g acetonu bezwodnego i 174 g 2,4-toluilenodwizocyjanianu, ogrzewa się do 40°C i dodaje 0,02 g 2-etylokapronianu cynawego. Następnie wprowadza się mieszaninę 11 g odwodnionej gliceryny i 42,5 g bezwodnego glikolu dwuetylenowego. Całość ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°C po czym dodaje się 0,1 g wody i po dalszym ogrzewaniu w temperaturze 50°C w ciągu 45 minut dodaje się 0,2 g produktu reakcji 1 mol gliceryny i 1 mol acetonu. Całość ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 50°C. Następnie dodaje się 2,5 g stearyloizocyjanianu i ogrzewa się w temperaturze 50–55°C przez 15 minut i dodaje się 1,5 g chlorku benzoilu, miesza przez około 30 minut, a po oziębieniu mieszaniny do 30°C wylewa z kolby. Otrzymuje się prepolimer w postaci klarownej lepkiej cieczy o lekko żółtym zabarwieniu zawierający 13,2 grup NCO, o lepkości 1700 cP i gęstości 1,146 g/cm³ w temperaturze 25°C, nadający się szczególnie do utwardzania powłok lakierowanych na tworzywa elastyczne.

Przykład II. Do kolby 500 ml wprowadza się 100 g bezwodnego cykloheksanonu oraz 192 g mieszaniny izomerów toluilenodwizocyjanianu zawierający 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6, dodaje się 0,05 g bislaurynianu dwubutylocynowego i ogrzewa całość do temperatury 80°C. Następnie wprowadza się 33,5 g odwodnionej gliceryny i ogrzewa w tej temperaturze w ciągu 1/2 godziny. Następnie dodaje się odwodnioną mieszaninę o składzie 4 g glikolu butylenowego i 7 g glikolu dwuetylenowego i ogrzewa całość w tej temperaturze przez dalsze 45 minut. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 1,5 g wody ogrzewając całość przez dalsze 1/2 godziny w temperaturze 80°C. Po tym czasie dodaje się 2,5 g produktu reakcji otrzymanego z 1 mola

gliceryny i 1 mola acetonu. Całość ogrzewa się przez 15 minut po czym dodaje się 3,2 g stearyloizocyjanianu i utrzymuje się w temperaturze 75–80°C przez 15 minut. Następnie zawartość kolby oziębia się do temperatury 50°C i dodaje 1,5 g octanu poliwinylu wymieszanego z 5 g cykloheksanonu i całość miesza się przez dalsze 15 minut, a następnie dodaje 0,8 g chlorku benzoilu. Po dokładnym wymieszaniu zawartość kolby oziębia się do 30°C. Otrzymuje się prepolimer w postaci lepkiej lekko mętnej cieczy o jasno żółtym zabarwieniu, zawierający 13,7% grup NCO, o lepkości 1200 cP i gęstości 1,150 g/cm³ w temperaturze 25°C. Produkt ten nadaje się szczególnie do utwardzania powłok na powierzchni drewniane i metalowe.

Przykład III. Do kolby 500 ml wprowadza się 55 g octanu etylu oraz 162 g 2,4-toluilenodwuiizocyjanianu i ogrzewa do temperatury 70°C. Następnie wprowadza się 1 g dwustearynianu dwubutylocynowego, 33 g gliceryny i 6 g glikolu dwuetylenowego. Całość ogrzewa się w temperaturze 70°C w ciągu 1,5 godziny, następnie dodaje się 1,2 g wody, oraz 25 g toluenu, ogrzewa w ciągu dalszej godziny i dodaje 1,4 g produktu reakcji 1 mola gliceryny z 1 molem acetonu, ogrzewa całość w ciągu 15 minut w temperaturze 70°C i dodaje 3,2 g stearyloizocyjanianu i dalej ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 70°C, po czym oziębia masę do 40°C i dodaje się 1,5 g produktu reakcji glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 400 z toluilenodwuiizocyjanianem, rozpuszczonego w 25 g acetonu i 0,8 g chlorku benzoilu, miesza całość przez 15 minut, oziębia do 30°C i wylewa się z kolby. Otrzymuje się roztwór prepolimeru w postaci lepkiej klarownej cieczy o żółtym zabarwieniu zawierający 12,5% grup NCO, o lepkości 420 cP i gęstości 1,141 g/cm³ w temperaturze 25°C, nadający się do utwardzania powłok lakierowych, szybko schnących, hydrofobowych o dużej elastyczności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania prepolimerów izocyjanianowych w reakcjach gliceryny i glikoli z toluilenodwuiizocyjanianem, z n a m i e n n y t y m, że reakcję otrzymywania prepolimeru prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w etapie pierwszym mieszaninę gliceryny i glikolu dwuetylenowego lub butylenowego lub każdy hydroksywiązek osobno wprowadza się do roztworu toluilenodwuiizocyjanianu w niereaktywnym bezwodnym rozpuszczalniku organicznym takim jak aceton, octan etylu, metyloetyloketon, toluen, cykloheksanon, przy czym stosuje się takie ilości substratów by stosunek grup NCO/OH wynosił 1,6 do 2,4 korzystnie 1,8 do 2,2, następnie wprowadza się organiczne związki cyny takie jak 2-etylokapronian cynowy, bislaurynian dwubenzylcynowy, biskaprylan dwuoktylocynowy w ilości 0,1 do 0,5% korzystnie 0,02 do 0,1% w stosunku do ilości reagujących komponentów i ogrzewa się w temperaturze 40–80°C, po czym otrzymany rozgałęziony prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi poddaje się drugiemu etapowi reakcji przez dodatek wody w ilości 0,05 do 3% w stosunku do wyjściowych substancji etapu pierwszego i wygrzewa w temperaturze 40–80°C aż do przereagowania wody, po czym dodaje się związek o wzorze przedstawionym na rysunku w ilości 0,1 do 5% korzystnie 0,2 do 2% w stosunku do masy adduktu toluilenodwuiizocyjanianu z polihydroksywiązkami i wygrzewa co najmniej w ciągu 15 minut w temperaturze 40–85°C i dodaje następnie stearyloizocyjanian w ilości 0,1 do 10% korzystnie 0,5 do 4% w stosunku do substancji wyjściowych etapu pierwszego i całość wygrzewa się przynajmniej przez 15 minut w temperaturze 40–85°C i dodaje następnie chlorku benzoilu w ilości 0,02 do 2% korzystnie 0,1 do 0,7% i dalej wygrzewa mieszaninę przynajmniej przez 1/2 godziny w temperaturze 40–85°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę gliceryny i glikoli, w której zawartość gliceryny wynosi przynajmniej 0,1 mola na 1 mol glikoli.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że w drugim etapie reakcji dodaje się polimery akrylowe, estrowe, winylowe, uretanowe, epoksydowe o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000, w ilościach 0,1 do 5% w stosunku do masy adduktu toluilenodwuiizocyjanianu z polihydroksywiązkami.

96 099

