



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Zgłoszono: 20.05.1971 (P. 148 269)

Pierwszeństwo: 22.05.1970 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1975

Kl. 22g,3/72

MKP C09d 3/72

Twórcy wynalazku: Paul Georges Louis Arbaud, Julian Luna de Prada

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uguine Kuhlmann, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania roztworów poliuretanów stosowanych do otrzymywania lakierów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów poliuretanów stosowanych do otrzymywania lakierów charakteryzujących się szczególnie dużą prędkością wysychania oraz możliwością długiego przechowywania w stanie nieutwardzonym.

Znany sposób sporządzania lakierów poliuretanowych polega na stosowaniu dwóch składników. Polimery poliuretanowe uzyskuje się przez mieszanie, zazwyczaj w obecności rozpuszczalnika poliozocyanianów lub polimerów wstępnych posiadających wolne grupy funkcyjne —NCO, z polialkoholami, poliestrami, polieterami, poliestrami polialkoholi, polieterami polialkoholi lub z poli-aminami alifatycznymi, aromatycznymi lub cykloalifatycznymi. Zapoczątkowana już w mieszaninie reakcja polikondensacji postępuje dalej po nałożeniu na podłoże.

Znany jest również sposób sporządzania lakierów jednoskładnikowych utwardzających się pod wpływem oddziaływania wilgoci z powietrza. W tym przypadku stosuje się roztwory prepolimerów o wolnych grupach funkcjonalnych —NCO, które po nałożeniu na podłoże reagują z wilgocią z powietrza. Reakcja ta prowadzi do usieciowania, lecz proces wysychania jest zazwyczaj dosyć powolny.

Prędkość wysychania zestawów jedno- lub dwuskładnikowych może być zwiększona przez dodatek katalizatorów. Jednakowoż nie było dotychczas mo-

2

żliwym osiągnąć równocześnie dużą prędkość wysychania i dużą trwałość przy przechowywaniu w stanie nieutwardzonym.

5 Nieoczekiwanie stwierdzono, że istnieje możliwość otrzymania lakierów, które osiągają w ciągu kilku minut stadium niepyłące i wysychają zazwyczaj w ciągu mniej niż 1 godziny, jeśli stosuje się jako rozcieńczalniki do rozcieńczania prepolimerów poliuretanowych posiadających wolne grupy funkcyjne —NCO mieszaniny zawierające jeden lub większą liczbę rozpuszczalników oraz jeden lub większą liczbę związków o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n może przyjmować wartość 0 lub 1, X oznacza rodnik 10 arylenowy, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, grupy cykloalkilowe lub aryłowe, w przypadku gdy n jest równe 0 tworzą razem pierścień heterocykliczny o co najmniej jednym atomie 15 azotu w charakterze heteroatomu.

20 Rozpuszczalniki wchodzące w skład rozcieńczalników są rozpuszczalnikami typu nadającego się do lakierów pozbawionych grup hydroksy. Można 25 spośród nich przytoczyć rozpuszczalniki aromatyczne: toluen, ksylen, estry takie jak octan etylu, octan butylu, octany eterów monometylowych lub etylowych etandiolu, ketony takie jak keton metylo-etylowy, keton metylo-izobutyłowy, keton 30 etylo-amyłowy, cykloheksanon.

Szczególnie korzystnymi do sporządzania rozcieńczalników związkami o wzorze przedstawionym na rysunku są: amoniak, dwumetyloaminy i dwuetyloaminy, dwupropyloamina, metylobutyloamina, etylobutyloamina, morfolina, pirol, pirolidyna, imidazol, triazol, dwuamino-4,4'-dwuchloro-3,3'-dwufenylometan. Amoniak może być stosowany w stanie bezwodnym lub w postaci roztworu wodnego. Dwuaminy można stosować razem z monoaminami.

Poza tym niekiedy korzystnie jest do rozcieńczalników dodawać jeden lub kilka alkoholi pierwszorzędowych. Są to zwłaszcza alkohole pierwszorzędowe o 1—10 atomach węgla.

W momencie rozcieńczania prepolimeru o wolnych grupach —NCO znanymi sposobami dobiera się taką ilość rozcieńczalnika, aby stosunek: liczba grup funkcyjnych —NCO/liczba grup funkcyjnych azotowych, był zawarty w granicach 0,1—10, korzystnie 0,8—1,0. Uwzględnia się przy tym reaktywne grupy funkcyjne azotowe, to znaczy takie w których atom azotu związany jest z 1,2 lub 3 atomami wodoru. Ewentualna ilość dodanego alkoholu pierwszorzędowego może wahać się w bardzo szerokich granicach, może np. 10-krotnie przewyższać ciężar użytego prepolimeru.

Do roztworów powstałych z mieszaniny roztworów prepolimeru z rozcieńczalnikami i zawierających ewentualnie alkohole pierwszorzędowe można dodawać barwniki, pigmenty, substancje zwiększające rozciągliwość błonek.

Preparaty te mogą być również emulgowane w wodzie, która nie wywiera przy tym wpływu na trwałość w stanie nieutwardzonym. Proporcja wody jest taka, aby emulsja zawierała 1—35% suchej substancji. Emulsje te są trwałe i mogą być przechowywane przez wiele miesięcy.

Roztwory i emulsje wytwarzane sposobem według wynalazku można stosować jako zestawy do powlekania drewna, papieru, skóry, szkła itd. Nadają się one do nanoszenia przez szczotkowanie, zanurzenie, napylenie. Proces suszenia może zachodzić w temperaturze otoczenia lub z ogrzewaniem do temperatury zawartej zwłaszcza w granicach 30—120°C.

Roztwory i emulsje wytwarzane sposobem według wynalazku charakteryzują się możliwością długiego przechowywania w stanie nieutwardzonym, przy czym obecność pierwszorzędowych alkoholi przyczynia się do przedłużenia tego okresu. Okres ten trwa szereg dni. Zależą tych roztworów i dyspersji jest ponadto bardzo krótki czas wysychania lakierów poliuretanowych. Modyfikując skład rozcieńczalników można ponadto oddziaływać na takie właściwości wytworzonych błonek, jak: prędkość wysychania, połysk, elastyczność.

Wynalazek zilustrowany jest następującymi, nie zawężającymi jego zakresu przykładami. Części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Znanym sposobem preparuje się prepolimer poliuretanowy, dokonując kondensacji 2 moli pentaerytrytu oksypropylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 400, dostępnego w handlu pod nazwą handlową „Pluracol PeP 450”, z 8 mólami dwuizocyjanianu toluenowego, stanowiącego mieszaninę 80 części izomerów 2—4 z 20 częściami

izomerów 2—6 (stosunek NCO:OH = 2). Otrzymany tym sposobem polimer kondensuje się z 1 molem glikolu polioksypropylenowego i ciężarze cząsteczkowym około 2000, dostępnego w handlu jako „Pluracol P 2010”. Prepolimer otrzymuje się w formie roztworu o 70% zawartości suchej substancji w rozpuszczalnikach rozpuszczających poliuretany, takich jak węglowodory aromatyczne, estry, ketony. 100 części tego roztworu miesza się z 200 częściami reaktywnego rozcieńczalnika zawierającego następujące składniki: toluen — 500 części, octan butylu — 100 części, octan etylu — 300 części, keton metyloetylowy — 100 części, 95% etanol — 1000 części, 21% roztwór amoniaku — 70 części.

Mieszaninę tę można przechowywać przed utwardzeniem w stanie nieutwardzonym przez 48 godzin. Nanosi się ją na włókniste lub niewłókniste podłoże za pomocą pistoletu na sprężone powietrze. W ten sposób wytworzona powłoka lakieru nie pyli się już po 10 minutach, a wysycha po około 20 minutach.

Dla porównania ten sam prepolimer rozcieńczony 200 częściami rozcieńczalnika sporządzonego w analogiczny do poprzedniego sposób, lecz bez dodatku etanolu i amoniaku, naniesiony w analogicznych warunkach tworzy lakier, który osiąga stadium niepylenia po około 8 godzinach, a utwardza się dopiero po 24—28 godzinach.

Przykład II. Postępując w sposób analogiczny do zawartego w przykładzie I, zastępuje się pentaerytryt oksypropylenowany z pierwszej kondensacji gliceryną oksypropylenowaną o ciężarze cząsteczkowym około 400, dostępną w handlu pod nazwą „Pluracol GP 430” której 2 mole kondensuje się z 6 mólami dwuizocyjanianu toluenowego. Użytkany lakier osiąga stadium niepylenia po 10—15 minutach, a schnie po 20—30 minutach.

Przykład III. Prepolimer określony w przykładzie I rozpuszcza się w niżej wyszczególnionych rozcieńczalnikach w proporcji: 100 części roztworu prepolimeru o 70% suchej substancji na 200 części reaktywnego rozcieńczalnika.

1. Toluen — 475 części, octan butylu — 100 części, keton metyloetylowy — 85 części, eter monoetylowy glikolu etylenowego — 100 części, etanol 95% — 1250 części, 21% roztwór amoniaku — 96 części.

2. Zestaw analogiczny jak 1, lecz etanol zastąpiony jest acetonem.

3. Jak 1, lecz wodny roztwór amoniaku zastąpiony jest gazowym NH_3 w ilości ekwimolekularnej, wprowadzanym przez barbotaż.

4. Jak 3, lecz etanol zastąpiony jest acetonem.

5. Jak 1, lecz amoniak zastąpiony jest równoważnikową ilością dwuetyloaminy.

6. Jak 5, lecz etanol zastąpiony jest acetonem.

7. Jak 1, lecz amoniak zastąpiony jest ekwimolekularną ilością morfoliny.

8. Jak 7, lecz etanol zastąpiony jest acetonem.

9. Jak 1, lecz stosuje się tylko toluen, octan butylu, keton metyloetylowy, eter monoetylowy etandiolu, w określonych proporcjach.

Oznacza się trwałość przy przechowywaniu w nieutwardzonym stanie dla otrzymanych mieszanin. Stopień połysku wyschniętych folii nanie-

sionych na płytki szklane oznacza się przy użyciu aparatu Photovolt, przy kącie padania = 60°, a czas wysychania folii określa się dla folii suchej o 50 g/m².

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zebrane są w poniższej tabeli.

	Trwałość w stanie nieutwardzonym (godz.)	Czas wysychania (minuty)	Połysk
1	przeszło 72	26	55
2	8—24	26	45
3	przeszło 72	20	50
4	8—24	28	30
5	przeszło 72	26	85
6	8—24	19	80
7	przeszło 72	31	80
8	8—24	31	75
9	przeszło 72	48—72 godz.	70

Wyniki te dowodzą, że etanol zwiększa trwałość w stanie nieutwardzonym w większym stopniu jak aceton. Zastosowanie reaktywnego rozcieńczalnika znacznie przyspiesza proces wysychania. Uzyskany stopień połysku jest funkcją użytego składu reaktywnego rozcieńczalnika i może być tym sposobem łatwo zmieniany.

Przykład IV. Prepolimer zawarty w przykładzie II rozpuszcza się w rozcieńczalnikach określonych w dalszych wywodach, w proporcji: 100 części roztworu prepolimeru o 70% suchej pozostałości na 200 części reaktywnego rozcieńczalnika.

Rozcieńczalnik 1: cykloheksanon — 170 części, octan etylu — 430 części, octan butylu — 400 części, etanol 95% — 1000 części, dwuamino-4,4'-dwuchloro-3,3'-dwufenylometan-91,5 części.

Rozcieńczalnik 2: rozcieńczalnik ten zawiera takie same składniki jak rozcieńczalnik 1, z tą różnicą, że 1000 części etanolu zastąpione jest 1000 częściami acetonu.

Mieszanina uzyskana przy użyciu rozcieńczalnika 1 ma trwałość w stanie nieutwardzonym powyżej 72 godzin, podczas gdy trwałość mieszaniny otrzymanej przy użyciu rozcieńczalnika 2 wynosi tylko 15 godzin.

Obydwie mieszaniny naniesione na skórę przy pomocy pistoletu powietrznego osiągają stan niepylenia po upływie około 1 godziny.

Przykład V. Znany sposób wytwarzania się polimer poliuretanowy przeprowadzając kondensację 1,7 gliceryny oksypropylenowanej o ciężarze cząsteczkowym około 400 z 0,3 mola trój-
hydroksymetylopropanu oksypropylenowanego o cięż-

zarze cząsteczkowym około 1500, dostępnym w handlu pod nazwą „Pluracol TP 2540”, 6 moli dwuizocyjanianu toluenowego stanowiącego mieszaninę 80 części izomerów 2,4 z 20 częściami izomerów 2,6 (stosunek NCO/OH = 2) i przeprowadzając następnie kondensację tak otrzymanego prepolimeru z 1 molem piliglikolu oksypropylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000.

Prepolimer ten otrzymuje się w formie roztworu o 70% suchej pozostałości w zwykłych dla poliuretanu rozpuszczalnikach, takich jak określone w przykładzie I. 100 części tego roztworu miesza się z 200 częściami reaktywnego rozcieńczalnika zawierającego następujące składniki: 15
cykloheksanon — 170 części, octan etylu — 430 części, octan butylu — 400 części, metanol — 1000 części, 21% roztwór amoniaku — 96 części.

Trwałość uzyskanej mieszaniny przed wyschnięciem wynosi wiele dni, a folia otrzymana przez 20 natryskanie pistoletem powietrznym wysycha w ciągu 30—35 minut.

Ten sam roztwór prepolimeru rozcieńczonego w takich samych warunkach dla celów porównawczych w mieszaninie cykloheksanonu, octanu etylu 25 i octanu butylu w określonych powyżej proporcjach i naniesiony w ten sam sposób, tworzy folię wysychającą w ciągu 48—72 godzin.

Przykład VI. Roztwór uzyskany z mieszaniny określonej w przykładzie III—1, emulguje się 30 w wodzie w obecności emulgatora z zachowaniem następujących proporcji:

Mieszanina III. 1. — 600 części, emulgator niejonowy — 50 części, woda — 400 części. Emulsję tę można przechowywać przez przeszło 8 miesięcy 35 bez pogorszenia właściwości ani wiązania się w masie. Przy jej użyciu można przez natryskiwanie otrzymywać folię wysychającą w ciągu około 30 minut.

Zastrzeżenia patentowe

40 1. Sposób wytwarzania roztworów poliuretanów w rozpuszczalnikach organicznych nadających się do otrzymywania lakierów, **znamienny tym**, że dla rozcieńczenia polimerów wstępnych stosuje się mieszaniny zawierające rozpuszczalniki organiczne 45 pozbawione grup hydroksy oraz związki azotowe o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n może przyjmować wartość 0 lub 1, X oznacza rodnik arylenowy, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, cykloalkilowe lub aryłowe a gdy n jest równe 0, to tworzą one pierścień heterocykliczny wraz z atomem azotu, do którego są przyłączone.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworów dodaje się alkohole pierwszorzędowe.

55 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosunek między liczbą grup funkcyjnych —NCO a liczbą grup funkcyjnych azotowych jest zawarty w granicach 0,1—10, korzystnie 0,8—1,0.

