



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 01 81
(21) PV 591-81
(89) 681858, SU

(11) **230 975**
B1

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/32

(40) Zveřejněno 15 02 84
(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

PRONINA INNA ALEXEJEVNA, KLJAZMA,
ŽIDKOVA LJUDMILA DMITRIJEVNA,
ILJINA KLAVDIA DMITRIJEVNA,
REDKOVA ELENA ALEXANDROVNA,
NĚPOMNJASČIJ ANATOLIJ ISAAKOVIČ, MOSKVA,
SKUINŠ LEON MARTYNOVIČ, RIGA, (SU)

(54)

Způsob výroby alkylenicky nenasyceného oligouretanu

Navrhovaný vynález se týká výroby alkylenicky nenasycených oligouretanů vhodných pro radikálovou polymeraci, které jsou určeny pro výrobu nátěrů, lepidel, lících izolantů, hermetik.

Cílem vynálezu je zrychlení procesu a zajištění stalosti vlastností konečného produktu.

Uvedeného cíle se dosahuje tak, že se při výrobě alkylenicky nenasyceného oligouretanu reakce provádí do dosažení konverze NCO skupin alespoň 80 % s následujícím zavedením N,N' - substituovaného diaminu při poměru NCO/NH₂ 1 až 2,5, výhodně 1,2 až 1,5.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 05 04 78

Заявка: 2599569/23-05

МКИ² C08C 18/32

Авторы: Пронина И.А., Жидкова Л.Д., Ильина К.Д., Редкова Е.А.,
Непомнящий Е.А., Скуиньш Л.М.

Заявитель: авторы

Название изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОУРЕТАНОВ

Заявляемое изобретение относится к области получения алкилен-ненасыщенных олигоуретанов, способных к реакции полимеризации по свободно радикальному механизму, предназначенных для получения покрытий, клеев, компаундов, герметиков.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения алкиленненасыщенного олиуретана, пригодного для изготовления покрытий, клеев, компаундов, герметиков, путем взаимодействия полиизоционата, алиленненасыщенного гидроксилсодержащего соединения и полиола при температуре 20-70 °C (1).

Однако указанный способ также не обеспечивает полного завершения реакции (до 1,5 - 0,15 8 NCO - групп).

Целью данного изобретения является ускорение процесса и обеспечение стабильности свойств продукта.

Указанная цель достигается тем, что при получении алкиленненасыщенных олигоуретанов реакцию ведут до достижения конверсии по NCO - группам не менее, чем до 80 % с последующим введением N, N¹ -замещенного диамина при соотношении NCO/ N H₂ - групп, равном 1 - 2,5, предположительно 1,2 - 1,5.

В качестве полигидроксильных соединений при получении олигоуретан (мет) акрилатов могут быть использованы:

- 1) полиолы /глицерин, триметилпропан и др. аналогичные/;
- 2) простые олигоэфиры / оксипрополированные или оксиптированные глицерины, триметиолпропан и этилендиамина с мол.массой 500-3000/;

3) сложные олигоэфиры /продукты этерификации жирных кислот растительных масел многоатомными спиртами/.

В качестве растительных масел и их жирных кислот можно использовать касторовое, подсолнечное, хлопковое и др.

Из ди- и полиизоционатов можно применять: ароматические, алифатические и циклоалифатические изоционаты.

В качестве соединения, содержащего алкиленовую связь и группу с активным по отношению к изоционатной группе с активным по отношению к изоционатной группе атомом водорода можно использовать монометакральный эфир, этилен- или пропиленгликоля, аллиновый спирт и др.

Получение алкилненасыщенных олигоуретанов из полиизоционата, монометакрального эфира гликоля и полигидроксильного соединения осуществляют в среде активных мономеров /эфиры акриловой и метакральной кислот, стирол, винилтолуол и рд./, способных к реакции сополимеризации по свободно радикальному механизму, и в смеси их с традиционными растворителями-ароматическими углеводородами, кетонами, сложными эфирами.

Синтез осуществляют следующими способами:

а) вначале получают предполимер со свободными NCO - группами из диизоционата и полигидроксильного соединения, который затем реагирует с этиленненасыщенным гидроксильсодержащим соединением;

б) или же в начале получают аддукт полиизоционата и этиленненасыщенного оксисоединения; последующая реакция моноуретана с полигидроксильным соединением приводит к образованию олигоуретанакрлата;

в) для получения олигоуретанакрлата все компоненты загружают

одновременно.

Конечная стадия является общей для всех способов: по достижении содержания NCO - групп в олигоуретанакрилате до 0,15 - 1,5 % вводится рассчитанное количество N, N'-замещенного амина, составляющее 1 - 2,5 от эквивалента NCO - групп. Содержание изоционатных групп в конечном продукте - 0 %.

Получение по предлагаемому способу олигоуретанакрилаты обладают высокой стабильностью при хранении (более 3-х месяцев) и высокой скоростью отверждения по свободнорадикальному механизму под влиянием перекисных катализаторов и излучений высоких энергий. В случае получения коркытий на основе заявляемых олигоуретанов пленки отличаются высокими физико-механическими и защитными свойствами.

Стабильности ненасыщенных олигоуретанов оценивают по изменению вязкости в процессе хранения. Вязкость измеряют по воронке ВЗ-4 при 20 °С.

Продукт считали стабильным, если в период хранения не наблюдалось нарастание вязкости более 10 сек в течение 3 мес.

Для сравнения стабильности олигоуретанов были проведены синтезы полимеризационно-способных олигоуретанов без введения N, N'-замещенных алифатических аминов. С этой целью использовались олигоуретаны, полученные на основе тех же компонентов реакции, что и в присутствии замещенных аминов. Реакцию осуществляли в две стадии, как описано выше. Третью стадию не проводили.

Данные сравнительных синтезов показали, что этиленненасыщенные олигоуретаны, полученные при введении на последних стадиях процесса N, N'-алифатических аминов, обладают значительно большей стабильностью, нежели олигоуретанакрилаты, полученные без них.

Нижеследующие примеры даны для иллюстрации изобретения.

Пример 1 операции а

В реакционный сосуд, снабженный мешалкой, ртутным затвором, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 76,1 г метилметакрилата, 174 г

2,4-толуилндиизоционата, 0,04 г гидрохинона, нагревают до 50-45 °С и из капельной воронки медленно подают 130 г монометокрилатового эфира этиленгликоля /МЭГ/.

По окончании подачи МЭГа реакционную массу выдерживают в течение 60 мин при 55 °С до достижения содержания изоционатных групп 10,9 - 11,1 % (продукт А).

операция б

В реакционный сосуд, оборудованный аналогично в операции А, смешивают 100 г касторового масла переэтерифицированного глицерином /с содержанием гидроксильных групп 9,1 %/, 25 г метилметакрилата нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки медленно подают 203 г продукта А. По окончании подачи продукта А реакционную массу выдерживают при 50 °С до содержания изоционатных групп 0,7 - 1,1 % в течение 3-х часов, затем из капельной воронки подают 6,28 диэтиленамина так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50 °С. Готовый продукт не содержит изоционатных групп, имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 2.

В реакционную колбу загружают 100 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 25 г метилметакрилата, смесь нагревают до 50-45 °С и в нее медленно подают 253 г продукта А, полученного по примеру 1. По окончании подачи реакционную массу выдерживают при 50 °С до содержания изоционатных групп 0,4 - 0,7 % в течение 3 часов. Затем из капельной воронки подают 4,6 г диэтиленамина и проводят реакцию при 50 ° до полного исчезновения изоционатных групп. Готовый продукт имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 3.

В реакционной колбе смешивают 40 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 3000 и содержанием гидроксильных групп 1,6 %/, 60 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 25 г метилметакрилата; смесь нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки подают 165,8 г продукта А по примеру 1.

После подачи продукта А реакционную массу выдерживают при 50 °С до содержания изоционатных групп 0,6 - 0,9 % в течение 3 часов и из капельной воронки подают 8, 10 г дибутиламина так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50 °С.

Готовый продукт не содержит изоционатных групп и имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 4

операция а

В реакционную колбу, оборудованную по примеру 1, загружают 250 г 4,4-дифенилметандиизоционата, 0,5 г гидрохинона, 95 г метилметакрилата, нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки медленно подают 130 г монометакрилового эфира этиленгликоля /МЭГ/. По окончании подачи МЭГа реакционную массу выдерживают в течение 60 мин. при 50 - 52 °С до достижения содержания изоционатных групп 8,5 - 9,0 % /продукт В/.

операция б

В реакционном сосуде, оборудованном аналогично примеру 1, смешивают 100 г оксипропилированного глицерина /с мол. массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки медленно подают 315 г продукта В.

По окончании подачи продукта В реакционную массу выдерживают при 50 °С до содержания изоционатных групп 0,3 - 0,4 % в течение 3 часов, затем из капельной воронки подают 2,6 г диэтиламина так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше

50 °С. Готовый продукт не содержит изоционатных групп и имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 6.

В реакционную колбу, оборудованную по примеру 1, загружают 100 г касторового масла, переэтерифицированного глицерином /с содержанием гидроксильных групп 9,1 %/, 25 г метилметакрилата нагревают до 50 - 45 °С и на капельной воронки медленно подают 254 г продукта В по примеру 5. По окончании подачи продукта В реакционную массу выдерживают в течение 3 часов при 50 °С до содержания изоционатных групп 0,7 - 0,8 %, а затем из капельной воронки подают 5 г диэтиламина и при 50 - 45 °С проводят реакцию до полного исчезновения изоционатных групп и имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 7

операция а

В реакционный сосуд, снабженный по примеру 1, загружают 74,5 г метилметакрилата, 168 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, 0,04 г гидрохинона, нагревают до 45 - 50 °С и из капельной воронки подают 5 г диэтиламина и при 50 - 45 °С проводят реакцию до полного исчезновения изоционатных групп и имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 7

операция а

В реакционный сосуд, снабженный по примеру 1, загружают 74,5 г метилметакрилата, 168 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, 0,04 г гидрохинона, нагревают до 45 - 50 °С и из капельной воронки медленно подают 130 г монометакрилового эфира этиленгликоля /МЭГ/. По окончании подачи МЭГа реакционную массу выдерживают в течение 55 мин. до достижения содержания изоционатных групп 11,1 - 11,5 % /продукт В/.

операция б

В реакционную колбу, оборудованную по примеру 1, загружают 100 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки медленно подают

247 г продукта Б. По окончании подачи продукта Б реакционную массу выдерживают при 55 - 50 °С до достижения содержания изоцианатных групп 0,7 - 0,9 % в течение 3 часов, а затем из капельной воронки медленно подают 5,2 диэтиленамина и проводят выдержку реакционной массы в течение 15 мин. до полного исчезновения изоцианатных групп.

Готовый олигоуретанметакрилат имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 8.

В реакционный сосуд, оборудованный по примеру 1, загружают 60 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 40 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 3000 и содержанием гидроксильных групп 1,6 %/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 50-45 °С и из капельной воронки медленно подают 162 г продукта Б. По окончании подачи продукта Б реакционную массу выдерживают в течение 3 часов до достижения содержания изоцианатных групп 0,9 - 1,1 %, а затем из капельной воронки подают 5 г диэтиленамина и проводят выдержку реакционной массы при 55 - 60 °С в течение 15 мин до полного исчезновения изоцианатных групп.

Готовый олигоуретанметакрилат имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 9

операция а

В реакционный сосуд, оборудованный по примеру 1, загружают 222 г 3-изоцианатометил-3-5,5-триметилциклогексизоциана (изофорондиизоцианата), 0,05 г гидрохинона, 88 г метилметакрилата, нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки медленно подают 130 г МЭГа. По окончании подачи МЭГа реакционную массу выдерживают в течение 60 мин до достижения содержания изоцианатных групп 9,3 - 9,6 % (продукт Г).

операция б

В реакционную колбу, оборудованную по примеру 1, загружают

100 г касторового масла, переэтерифицированного глицерином /с содержанием гидроксильных групп 9,1 %/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 50 - 45 °С и из капельной воронки подают 236 г продукта Г. По окончании подачи продукта Г реакционную массу выдерживают при 50 °С до содержания изоцианатных групп 0,7-0,9 % в течение 3 часов, затем из капельной воронки подают 5,1 г диэтиламина и проводят выдержку реакционной массы до 50 °С до полного исчезновения изоцианатных групп. Готовый продукт имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 10.

операция а

в реакционный сосуд, снабженный мешалкой, ртутным затвором, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 174 г толуилендиизоцианата-65/35, 58 г стирола, 0,025 г гидрохинона нагревают до 55-60 °С и из капельной воронки медленно подают 50 г аллилового спирта. По окончании подачи аллилового спирта реакционную массу выдерживают в течение 60 минут при 60 - 65 °С до достижения содержания изоцианатных групп 14-15 % /продукт Д/.

операция б

В реакционную колбу, оборудованную аналогично в операции а, загружают 100 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и с содержанием гидроксильных групп 11,3 %/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 55 °С и из капельной воронки медленно подают 192,3 г продукта Д.

По окончании подачи продукта Д реакционную массу выдерживают при 60 °С до содержания изоцианатных групп 0,7 - 0,8 % в течение 3 часов, а затем из капельной воронки подают 4,2 г диэтиламина и проводят выдержку при 60 °С до исчезновения изоцианатных групп. Готовый продукт имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 11.

В четырехгорлую колбу, снабженную как в примере 1, загружают 55,7 г толуилендиизоцианата - 65/35, нагревают до 40 - 50 °С и из капельной воронки медленно подают раствор 74,5 г касторового масла, переэтерифицированного 10 % триэтаноламина и растворенного в 55,85 г метилметакрилата, 0,1 г гидрохинона. По окончании подачи переэтерификата касторового масла проводят выдержку в течение 0,5 часа при температуре 45 - 50 °С до содержания изоцианатных групп 7-7,3 %. Затем из капельной воронки в реакционную массу добавляют 31,3 г монометакрилового эфира этиленгликоля. При вышеуказанной температуре проводят реакцию в течение 5-5,5 часов до 1,5 - 1,56 % NCO. Затем до достижения указанного содержания изоцианатных групп в реакционную массу из капельной воронки вводят 6,9 г диэтиламина при температуре 45 - 50 °С.

После выдержки в течение 15 мин реакционная масса не содержит изоцианатных групп.

Готовый олигоуретанакрилат имеет стабильность более 3 месяцев.

Пример 12 /прототип/

В реакционном сосуде, оборудованном аналогично в операции А (пример 1), смешивают 100 г масла, перетерифицированного глицерином /с содержанием гидроксильных групп 9,1 8/, 25 г метилметакрилата, нагревают до 50-55 °С и из капельной воронки медленно подают 203 г продукта А, полученного по примеру 1.

По окончании подачи продукта А реакционную массу выдерживают при 55 °С до содержания изоцианатных групп 0,41 8 в течение 9 часов. Готовый продукт через 4 дня превратился в нерастворимую в органических растворителях резиноподобную массу.

Пример 13 (прототип)

В реакционную колбу, оборудованную по примеру 1, загружают

100 г оксипропилированного глицерина /с молекулярной массой 500 и содержанием гидроксильных групп 11,3 %/. 28 г метилметакрилату, смесь нагревают до 50 - 55 °С и в нее медленно подают 253 г продукта А, полученного по примеру 1.

По окончании подачи реакционную массу выдерживают при 55 °С до содержания изоцианатных групп 0,32 8 в течение 7 часов.

Готовый олигоуретанакрилат через 3 дня превращался в нерастворимую в органических растворителях желеподобную массу.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения алкиленненасыщенного олигоуретана, пригодного для изготовления покрытий, клеев, компаундов, герметики, путем взаимодействия полиизоцианата, алкиленненасыщенного гидроксил-содержащего соединения и полиола при $20 - 70^{\circ}\text{C}$, отличающийся тем, что, с целью ускорения процесса и обеспечения стабильности свойств конечного продукта, реакцию ведут до достижения конверсии по NCO-группам не менее, чем до 80 % с последующим введением N,N'-замещенного диамина при соотношении NCO/NH₂ - групп, равным 2-2,5, предпочтительно 1,2 - 1,5.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент США № 3509234, кл 260-77.5 опублик. 1971 - прототип.

АННОТАЦИЯ

Предлагаемое изобретение относится к области получения алкилен-ненасыщенных олигоуретанов, способных к реакции полимеризации по свободно-радикальному механизму, предназначенных для получения покрытий, клеев, компаундов, герметиков.

Целью данного изобретения является ускорение процесса обеспечения стабильности свойств конечного продукта.

Указанная цель достигается тем, что при получении алкиленненасыщенного олигоуретана реакцию ведут до достижения конверсии по NCO-группам не менее, чем до 80 % с последующим введением N,N'-замещенного диамина при соотношении NCO/NH_2 -групп, равным 1 - 2,5, предпочтительно 1,2 - 1,5.

Předmět vynálezu

Způsob výroby alkylenicky nenasyceného oligourethanu, vhodného pro výrobu nátěru, lepidel, lících izolantů, hermetik, reakcí polyisokyanátu, alkylenicky nenasycené hydroxilové sloučeniny a polyolu při 20 až 70 °C, vyznačující se tím, že za účelem urychlení procesu a zajištění stability vlastností konečného produktu se reakce provádí do dosažení konverze NCO skupin alespoň 80 % s následujícím zavedením N,N'-substituovaného diaminu při poměru ekvivalentů NCO/NH₂ skupin 1 až 2,5, výhodně 1,2 až 1,5.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy SSSR, Moskva, SU