

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58 310

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.VI.1966 (P 115 242)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1969

Kl. ~~22i, 3~~22i², 3/14
22i², 3/47

MKP C 09 j 3/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Bibianna Kujawa-Penczek, mgr inż.
Piotr Penczek, mgr inż. Ryszard Ostrysz, mgr
inż. Andrzej Lendzion, Maria Mućka

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnikowych klejów poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnikowych klejów poliuretanowych, stanowiących roztwór średniocząsteczkowego poliestrouretanu w rozpuszczalniku organicznym, otrzymywanych przez ogrzewanie w rozpuszczalniku organicznym dwuizocyjanianów z liniowymi poliestrami o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi.

Rozpuszczalnikowe kleje poliuretanowe otrzymuje się dotychczas dwoma sposobami. Według pierwszego z nich dwuizocyjanian ogrzewa się z poliestrem, z którego uprzednio usunięto zawartą w nim niewielką ilość wody przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem; po częściowym przereagowaniu dwuizocyjanianu z poliestrem przenosi się mieszaninę reakcyjną z reaktora do form, w których następuje zakończenie reakcji wskutek wygrzewania. Otrzymany kauczukopodobny średniocząsteczkowy poliuretan rozdrabnia się i rozpuszcza w rozpuszczalniku organicznym.

Drugi sposób polega na rozpuszczeniu poliestru w rozpuszczalniku organicznym, tworzącym azeotrop z wodą i oddestylowaniu wraz z częścią rozpuszczalnika niewielkich ilości wody zawartych w poliestrze i w rozpuszczalniku; następnie dodaje się dwuizocyjanian i ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w celu przereagowania grup izocyjanianowych z grupami wodorotlenowymi i otrzymania w roztworze średniocząsteczkowego poliestrouretanu. Uży-
skany roztwór można następnie rozcieńczyć tym

2

samym lub innym rozpuszczalnikiem.

W znanych sposobach stosuje się na ogół katalizatory reakcji grup izocyjanianowych z alkoholowymi, najczęściej aminy trzeciorzędowe, związki cyny lub kobaltu.

Odwadnianie poliestrów przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem nie zapewnia całkowitego usunięcia wody. Odwadnianie przez oddestylowanie azeotropowe z rozpuszczalnikiem jest niedogodne pod względem technologicznym, a poza tym powoduje straty rozpuszczalnika przy destylacji i oddzieleniu warstwy wodnej. Pozostawienie wody w poliestrze powoduje zwiększenie zużycia dwuizocyjanianu.

Stwierdzono, że rozpuszczalnikowe kleje poliuretanowe otrzymuje się przez ogrzewanie dwuizocyjanianu z roztworem poliestru, do którego dodaje się uprzednio sorbent kapilarny, pochłaniający wodę zawartą w poliestrze i w rozpuszczalniku; woda pochłonięta przez sorbent kapilarny nie reaguje już z dwuizocyjanianem.

Dodanie sorbentu kapilarnego do poliestru lub do jego roztworu eliminuje konieczność odwadniania przez wygrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez destylację azeotropową.

Sorbent kapilarny dodaje się do poliestru albo przy końcu polikondensacji po osiągnięciu liczby kwasowej poniżej 10, albo do gotowego poliestru przed rozpuszczeniem, albo też do roztworu poliestru w rozpuszczalniku organicznym przed wkro-

pleniem dwuizocyjanianu. Sorbent kapilarny można usunąć z roztworu przed wkropleniem dwuizocyjanianu lub z gotowego kleju przez filtrowanie, odwirowanie lub sedimentację; w tym wariantcie najkorzystniej jest stosować granulowany sorbent kapilarny. Po usunięciu sorbentu kapilarnego z kleju lub z roztworu poliestru można go zregenerować i użyć ponownie przez przepłukanie rozpuszczalnikami i wysuszenie w 350°C; taki cykl można powtarzać wielokrotnie, zwracając roztwór po płukaniu sorbentu do produkcji.

Do większości celów obecność sorbentu kapilarnego w gotowym kleju nie przeszkadza. Jeżeli sorbent ma być pozostawiony w kleju, należy stosować go w postaci sproszkowanej.

W zależności od zawartości wody w poliestrze i w rozpuszczalniku oraz od chłonności sorbentu kapilarnego dodaje się od 0,2 do 4,0 części wagowych sorbentu kapilarnego na 100 części wagowych poliestru.

Jako sorbenty kapilarne tak zwane zeolity, nalsity, kalsity lub sita molekularne Lindego stosuje się syntetyczne uwodnione glinokrzemiany, które po wysuszeniu zawierają w siatce krystalicznej kanaliki zdolne do przyjmowania cząsteczek wody; średnica tych kanałków jest rzędu kilku Å. Stosuje się na przykład sodowe sito molekularne 4 A (Inowrocławskie Zakłady Sodowe w Mątwach) o średnicy kanałków wynoszącej około 4,0 Å

W sposobie według wynalazku stosuje się znane wymienione na wstępie katalizatory reakcji grup izocyjanianowych z alkoholowymi.

Klej otrzymany sposobem według wynalazku stosuje się bez dodatku utwardzacza lub z dodatkiem poliizocyjanianu, rozgałęzionego poliestru lub obu tych składników łącznie, a ewentualnie także z dodatkiem znanych katalizatorów reakcji grup NCO i OH. Stosuje się go jako kontaktowy klej do skóry, gumy, drewna, pianek poliuretanowych, tkanin i metali oraz jako spoiwo do powlekania i impregnacji tkanin.

Przykład I. Do reaktora pojemności 2 m³ z silnym mieszadłem kotwicznym ładuje się 500 kg poliadypinianu etylenu o liczbie hydroksylowej 54, dodaje się 7,5 kg sproszkowanego sorbentu kapilarnego typu A 4, ogrzewa do temperatury 100°C, dodaje 250 kg toluenu i 2 kg 10%-owego roztworu naftenianu kobaltu lub 0,5 kg dwuazobicyklooktanu, ogrzewa do 115°C i po dokładnym wymieszaniu wkrapla się stopniowo 45 kg toluenodwuizocyjanianu (stosunek izomerów 2,4 : 2,6 = 67 : 33) w ciągu 20 minut, po czym utrzymuje się w tej samej temperaturze przez dalszych 20 minut, a następnie rozcieńcza się przez dodanie 750 kg octanu etylu przy jednoczesnym chłodzeniu i mieszaniu. Otrzymuje się 1500 kg kleju o lepkości 2800 cP w 30°C i zawartości suchej masy 33%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnikowych klejów poliuretanowych przez ogrzewanie dwuizocyjanianu z liniowym poliestrem o cząsteczkach zakończonych grupami wodorotlenowymi w rozpuszczalniku organicznym w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że przed dodaniem dwuizocyjanianu wprowadza się do poliestru lub do jego roztworu w rozpuszczalniku organicznym sorbent kapilarny, który pochłania wodę zawartą w poliestrze i w rozpuszczalniku, a następnie sorbent kapilarny ewentualnie usuwa się z roztworu poliestru lub z gotowego kleju.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się 0,2—4,0 części wagowych sorbentu kapilarnego na 100 części wagowych poliestru.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że sorbent kapilarny dodaje się do poliestru w końcowej fazie syntezy poliestru przy liczbie kwasowej poniżej 10.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że sorbent kapilarny usuwa się z roztworu poliestru przed dodaniem dwuizocyjanianu lub z gotowego kleju przez filtrowanie, odwirowanie lub sedimentację.

