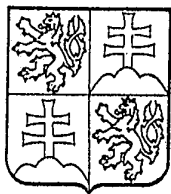


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 881

(21) PV 535-89.K
(22) Prihlásené 27 01 89

(40) Zverejnené 13 06 90
(45) Vydané 16 12 91

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl⁵
C 09 J 175/04

(75) Autor vynálezu

KOPÁL PAVEL ing. CSc.,
KOPIAR JAROSLAV ing.,
KALOČAY PETER, PARTIZÁNSKE

(54)

Spôsob výroby trojfunkčného izokyanátu
v roztoku

(57) Riešením je spôsob prípravy svetelne
i chemicky stabilných roztokov trojfunkčných
izokyanátov.

Uvedeného cieľa sa dosahuje tým spô-
sobom, že v prostredí ketonických, alebo
esterových rozpúšťadiel sa nechá zreagovať
dvojfunkčný izokyanát s trihydroxylzlučeni-
nou za katalytického účinku organokovových
katalyzátorov.

Roztok je možné aplikovať ako sieťu-
júce činidlo pre polyuretánové a polychloro-
prénové lepidlá, ale aj pre laky a nátery.

Vynález popisuje spôsob výroby trojfunkčného izokyanátu v roztoku organického rozpúšťadla z 1,2,3-trihydroxypropánu a toluéndiizokyanátu. Tento roztok je určený ako sieťujúce činidlo pre polymérne roztokové lepidlá na báze polyuretánov alebo polychloroprénov.

Ako je všeobecne známe roztoky viacfunkčných izokyanátov sa aplikujú ako sieťovadlá do polychloroprénových a polyuretánových lepidiel. Pridavok 5 až 10 hmotnostných % takého roztoku do polychloroprénových lepidiel je zdôvodnený hydrolýzou chlóru v alylpolohe, ktorý následne vytvára -OH skupinu. Takto vzniklé hydroxylové skupiny reagujú s voľnými -NCO skupinami sieťovadla a vytvárajú z polychloroprénového polyméru priestorovú sieť.

Účinok roztoku trojfunkčného izokyanátu na polyuretánové elastoméry sa vysvetľuje nasledovne. Polyuretány pre lepidlá sú končené spravidla -OH skupinou. Izokyanátová skupina na sieťujúceho činidla reaguje nielen s týmito hydroxylovými skupinami, ale aj s vodíkmi v uretánovej skupine a zosieťováva polyuretánový polymér.

Najčastejšie k sieťovaniu uvedených polymérov v lepidlách sa používa roztok trifenylmetántriizokyanátu, tri(izokyanofenyléter)fosfátu, polyfenylén-polymetylén-polyizokyanátu, alebo adičného produktu dietanolamínu s toluéndiizokyanátom. Väčšina z týchto látok je pomerne drahá, nakoľko sú pripravované zložitým výrobným postupom. Niektoré z menovaných produktov majú zas sfarbujući účinok na lepidlá a lepené materiály.

Ďalšou nevýhodou sieťovadla pripraveného z polyfenylénpolymetylénpolyizokyanátu je nerovnomerná reaktivita pramienica z meniaceho sa podielu di- a tri- izokyanátu, ako aj nestabilného obsahu chlorovodíka, ktorý na sieťovanie má retardačný účinok.

Ako bolo zistené, sieťovadlo pripravené z toluéndiizokyanátu a dietanolamínu je v roztoku nestále a podlieha samovoľnému sieťovaniu. Sieťovať tieto polyméry možno aj diizokyanátmi, ale v organických rozpúšťadlách sú nestále, vylučujú sa z nich diméry a močoviny. Nízkomolekulové diizokyanáty majú vysokú tenziu pár a pri aplikácii lepidiel by dochádzalo k ich výronu do ovzdušia.

Uvedených nedostatkov je zbavený roztok trojfunkčného izokyanátu pripravený spôsobom podľa vynálezu z 1,2,3-trihydroxypropánu a toluéndiizokyanátu, vhodný na sieťovanie polyuretánových a polychloroprénových polymérov. Vyznačuje sa tým, že v 40 - 90 hmotnostných dieloch organického rozpúšťadla esterového, alebo ketónového typu, prípadne ich zmesi sa rozpustí 8 až 42 hmotnostných dielov toluéndiizokyanátu a za miešania sa pridá 0,05 až 1,9 hmotnostného dielu alkylciničitého esteru ako katalyzátora a 1 až 15 hmotnostných dielov 1,2,3-trihydroxypropánu. Zmes sa probiehajúcou exotermnou reakciou vyhreje na teplotu 50 až 60 °C, vypne sa miešanie a reakcia pri tejto teplote sa kvantitatívne samo-voľne ukončí.

Technický účinok spôsobu podľa vynálezu je potrebné vidieť v tom, že vedľa k príprave ekonomicky výhodného sieťujúceho činidla, ktoré v porovnaní s doteraz používanými podobnými produktami na báze polyfenylénpolymetylénpolyizokyanátu, alebo trifenylmetántriizokyanátu je nesfarbujuće. V porovnaní so sieťovadlom pripraveným z toluéndiizokyanátu a organických zlúčenín obsahujúcich v molekule minimálne jeden atóm dusíka a 3 atómi aktívneho vodíka je tento produkt stabilnejší. Nevývoláva následné samovoľné sieťovanie. Katalyzátor v sieťovadle následne urychľuje aj sieťovanie lepidiel.

Polyadičná reakcia toluéndiizokyanátu s 1,2,3-trihydroxypropánom prebieha len za zvýšenej teploty, alebo použitia katalyzátora. Najosvedčenejšie katalyzátory sú alkylciniči-

té estery charakteristické všeobecným vzorcom R_2SnY_2 . Substituent R je väčšinou alkyl kovalentne viazaný na cín a Y je elektronegatívny substituent viazaný na atóm cínu formou organického anionu. Ku katalýze reakcie -NCO skupín s aktívnym vodíkom sa najlepšie osvedčili butylciničití ($n-C_4H_9$), alebo oktylciničití ($n-C_8H_{17}$) zlúčeniny.

Substituent Y je na cín viazaná kyselina maleinová, alebo laurová.

Pri prekročení určitého kritického množstva katalyzátora viac ako o 1 hmotnostné % nie je možné pripraviť stabilné roztoky trojfunkčných izokyanátov. Volné -NCO skupiny účinkom nadmerného množstva katalyzátora reagujú navzájom za vytvárania zosieťovaného produktu. Katalyzátor v sieťovadle, ak je použitý v predpísanom množstve, po pridaní sieťovadla do roztoku lepidla aktívne sa podieľa na reakcii NCO - skupín s hydroxy-skupinami polyméru a tak vyvoláva žiaduce zvýšenie chemickej odolnosti a pevnosti polyuretánu, alebo polychloroprénu. Z použitých rozpúšťadiel sa najlepšie osvedčili estery, alebo ketony s min. bodom varu $70^{\circ}C$ a min. štyrmi uhlíkmi v reťazci. Použitie zlúčenín s bodom varu nad $100^{\circ}C$ vedie k predlžovaniu doby obschnutia lepidiel. Ako doporučované rozpúšťadla možno uviesť metyletylketon a etylacetát.

Reakcia toluéndiizokyanátu s 1,2,3-trihydroxypropánom má do určitej miery prekvapivý priebeh, napr. v porovnaní reagovania 1,2,3-trihydroxypropánu s anhydridmi kyselín. Tu v prvom štádiu prebieha esterifikácia primárnych hydroxylových skupín 1,2,3-trihydroxypropánu a v druhom štádiu tieto monoméry polykondenzujú pričom vzniká lineárny reťazec a napokon reaguje aj sekundárna hydroxylová skupina za zosietenia produktu.

Spôsob prípravy trojfunkčného izokyanátu v roztoku organického rozpúšťadla bližšie objasňuje nasledujúce príklady prevedenia:

P r í k l a d 1

Do nádoby, ktorá môže byť napr. sud z plechu opatrený miešadlom, sa naváži 60 hmotnostných dielov metylenketónu a 20 hmotnostných dielov toluéndiizokyanátu. Látky sa zhomogenizujú miešaním, pridá sa 0,12 hmotnostných dielov dibutylcín-dilaurátu a nasledne 8,0 hmotnostných dielov 1,2,3-trihydroxypropánu. Asi za dve minúty začína prebiehať reakcia medzi hydroxylovými a izokyanátovými skupinami, čo sa prejaví vývojom tepla. Keď teplota dosiahne $55^{\circ}C$, vypne sa miešadlo. Potom sa nechá získaný roztok v uzavretom sude 24 hodín odstáť. To sa robí predovšetkým preto, aby reakcia toluéndiizokyanátu s aktívnymi vodíkmi 1,2,3-trihydroxypropánu prebehla kvantitatívne.

Získa sa roztok trojfunkčného izokyanátu s obsahom 6,2 hmotnostných % voľných -NCO skupín.

Takto pripravený roztok trojfunkčného izokyanátu bol pridaný v množstve 8 hmotnostných % do polychlorprénového lepidla, s obsahom sušiny 24 hmotnostných %. Týmto lepidlom bola zlepená vrchová useň s gumovým vulkanizátorom. Počiatočná pevnosť spoja, stanovená hneď po zalísaní bola 28 N/cm a konečná pevnosť vyššia ako štruktúrna pevnosť zlepených materiálov.

Následne bol účinok pripraveného roztoku trojfunkčného izokyanátu odskúšaný aj v polyuretánových lepidlách. 8 hmotnostných % tohto roztoku bolo pridané do lineárneho polyústeruretánového lepidla s obsahom 18 hmotnostných % sušiny. Takto pripravené lepidlo sa použilo na zlepenie vrchovej usne s integrálnou polyuretánovou penou. Počiatočná pevnosť spoja stanovená 15 minút po zalísaní skúšobných teliesok bola 35 N/cm a konečná pevnosť

vyššia ako štruktúrna pevnosť zlepených materiálov.

P r í k l a d 2

Do nádoby sa naváži 66 hmotnostných dielov butylacetátu, 29 hmotnostných dielov toluendiizokyanátu a 0,10 hmotnostných dielov dioktylcín dimaleinátu. Látky sa zhomogenizujú miešaním. Následne, za neustáleho miešania sa do zmesi pridá 5,0 hmotnostných dielov 1,2,3-trihydroxypropanu. Za niekoľko minút začne prebiehať chemická reakcia, ktorá je doprevádzaná vývojom tepla. Po dosiahnutí teploty 60 °C vypne sa miešadlo a získaný roztok sa nechá 24 hodín odstáť.

Získa sa roztok trojfunkčného izokyanátu s obsahom 6,8 hmotnostných % volných - NCO skupín. Takto pripravený roztok je možné použiť ako sieťovadlo do polyuretánových a polychloroprénových lepidiel v množstve 6 až 8 hmotnostných % na hmotnosť lepidla.

Uvedený roztok trojfunkčných izokyanátov možno použiť na sieťovanie polyuretánových a polychloroprénových lepidiel, ale aj náterov a lakov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby trojfunkčného izokyanátu v roztoku organického rozpúšťadla z 1,2,3-trihydroxypropanu, toluendiizokyanátu a katalyzátora, vhodného na sieťovanie polyuretánových a polychloroprénových polymérov vyznačujúci sa tým, že 40 - 90 hmotnostných dielov organického rozpúšťadla esterového, alebo ketónového typu s 4 až 8 uhlíkmi v reťazci, prípadne ich zmesi sa rozpustí 8 až 42 hmotnostných dielov toluendiizokyanátu a za miešania sa pridá 0,05 až 1,0 hmotnostného dielu alkylciničitého esteru obecného vzorca R_2SnY_2 kde R je butyl, alebo oktyl kovalentne viazaný na cín a Y elektronegatívny substituent viazaný na cín formou organického anionu kyseliny maleinovej, alebo laurovej a 1 až 15 hmotnostných dielov 1,2,3-trihydroxypropanu, zmes sa prebiehajúcou exotermnou reakciou vyhreje na teplotu 50 až 60 °C, vypne sa miešanie a reakcia pri tejto teplote sa kvantitatívne samovoľne ukončí.