



Patent dodatkowy
do patentu

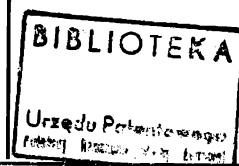
Kl. 22g, 3/72

Zgłoszono: 30.VIII.1968 (P 128 844)

Pierwszeństwo: 31.VIII.1967 Wielka
Brytania

MKP C09d 3/72

Opublikowano: 21.I.1974



Współtwórcy wynalazku: Alfred Reginald Corry, Dorothy Yoyce Guest,
Arthur Lowe

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania lakierów poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych lakierów poliuretanowych zawierających produkty reakcji polizocyjania, trwałych podczas przechowywania, zwłaszcza nadających się jako emalie do drutów.

Sposób emaliowania drutów za pomocą lakierów poliuretanowych w dotychczasowej praktyce polega na rozpuszczeniu w fenolowym rozpuszczalniku uprzednio wytworzonego termolabilnego adduktu polizocyjania typu uretanu fenylu i odpowiedniej żywicy sieciującej i pokryciu powierzchni drutu otrzymanym roztworem i ogrzewaniu w temperaturze około 200°C lub wyższej, w celu usunięcia rozpuszczalnika i wywołania w wytworzonej powłoce efektu sieciującego. Proces mielenia i rozpuszczenia adduktu polizocyjania stwarza trudności i jest pracochłonny oraz wymaga dokładnej kontroli laboratoryjnej, umożliwiającej uzyskanie produktu o niezmiennych właściwościach krystalicznych w późniejszej fazie obróbki. Z tego powodu powstał problem uproszczenia procesu przez opracowanie sposobu wytwarzania lakieru do emaliowania trwałego i o stałej charakterystyce, który mógłby być stosowany bezpośrednio do powlekania drutu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania trwałych przy przechowywaniu lakierów zawierających produkty reakcji polizocyjania, które mogą być używane jako emalie do drutów. Lakier te zawierają organiczne polizocyjany lub mieszaniny organicznych polizocyjania wraz ze związkami alifatycznymi reagującymi z polizocyjaniami, względnie z mieszaninami tych związków. Przynajmniej jeden z polizocyjania i związków alifatycznych reagujących z nimi zawiera więcej niż dwie grupy funkcyjne.

2

Zgodnie z wynalazkiem polizocyjania miesza się z co najmniej 1,2 częściami molowymi fenolu na każdą grupę NCO i powoduje reakcję składników mieszaniny w celu utworzenia adduktu. Następnie dodaje się związek alifatyczny zdolny do reakcji z polizocyjaniami w takiej ilości, aby około 1 atom wodoru reaktywnego w stosunku do izocyjanianów wypadał na każdą grupę NCO w polizocyjanie obecnym w mieszaninie reakcyjnej. Poddaje się reakcji addukt ze związkiem alifatycznym, zdolnym do reakcji z izocyjaniami, w celu otrzymania produktu, w którym polizocyjania częściowo przereagował z fenolem, a częściowo z reaktywnym związkiem alifatycznym. Otrzymany w ten sposób poliuretan jest trwały w zwykłych temperaturach w roztworze nadmiaru fenolu.

Produkt reakcji zawiera dużo grup fenylouretanowych ze względu na częściowe przereagowanie fenolu z polizocyjanem i z tego względu produkt reakcji nazywa się poliuretanem. Produkt reakcji może również zawierać inne grupy zawierające ugrupowania $-NH.CO-$, które powstają w wyniku reakcji grupy izocyjanowej ze związkiem zawierającym reaktywny w stosunku do izocyjanianów atom wodoru. Na przykład karbamid lub grupy dwukarbamidowe obecne są w produkcie reakcji, gdy związek alifatyczny reaktywny w stosunku do izocyjanianów zawiera grupę aminową jako jedną z grup reagujących z izocyjanianami.

Chociaż w sposobie według wynalazku mogą być stosowane polizocyjany o funkcyjności większej od 2, jednakże na ogół korzystne jest stosowanie organicznego dwuizocyjanianu i związku alifatycznego, reaktywnego w stosunku do izocyjanianów, o funkcyjności powyżej 2, w celu otrzymania

odpowiedniego usieciowania. Odpowiednimi organicznymi dwuizocyjanianami są na przykład alifatyczne dwuizocyjaniany, takie jak dwuizocyjanian heksametylenu, cykloalifatyczne dwuizocyjaniany, takie jak dwuizocyjanian metylocykloheksanu i dwuizocyjanian dwucykloheksylometanu i aromatyczne dwuizocyjaniany, takie jak dwuizocyjaniany m- i p-fenyleny, 2,4-dwuizocyjanian chlorofenyleny, 2,4-dwuizocyjanian tolilenu, 2,6-dwuizocyjanian tolilenu, 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylometanu, 4,4'-dwuizocyjanian 3-metylo-dwufenylometanu, 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylu, dwuizocyjanian eteru dwufenylowego, 4,4'-dwuizocyjaniano-3, 3'-dwumetylodwufenyl i 1,5-dwuizocyjanian naftalenu. Mogą być również stosowane spolimeryzowane poliizocyjaniany, na przykład dwumery uretidionu, a szczególnie spolimeryzowane izocyjanurany organicznych dwuizocyjanianów, takich jak 2,4- i 2,6-dwuizocyjanianów tolilenu i ich mieszanin. Również mogą być stosowane mieszaniny dwuizocyjanianów. Szczególnie korzystne jest stosowanie 2,4- i 2,6-dwuizocyjanianu tolilenu i ich mieszanin, 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu oraz dwuizocyjanianu heksametylenu.

Jako przykłady związków alifatycznych reaktywnych w stosunku do izocyjanianów i odpowiednich do stosowania w sposobie według wynalazku wymienia się alifatyczne glikole, alifatyczne i heterocykliczne alkohole trójwodorotlenowe oraz alkohole zawierające więcej niż trzy grupy CH, pierwszorzędowe aminy, dwuaminy, aminoalkohole, polietery, otrzymane na przykład za pomocą reakcji tlenków alkilowych z wodą lub jakąkolwiek grupą wyżej wspomnianych związków, poliestry, poliamidy, takie jak na przykład nylon, poliestroamidy, otrzymane z tych grup związków i alifatycznych kwasów wielokarboksylowych. Jako szczególne przykłady wszystkich tych grup związków wymienia się glikol etylenowy, glikol 1,2-propylenowy, glikol 1,3-butylenowy, glikol 1,4-butylenowy, glikol 2,3-butylenowy, pentandiol-1,5, glikol neopentylowy, heksan-1,6-diol, dekan-1,10-diol, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, gliceryna, trójmetylopropan, trójmetyloctan, heksan-1,2,6-triol, trójhydroksyetyloizocyjanuran, pentaerytytol, mono-, dwu- i trójetanoloamina, heksametylenodwuamina, poliglikole etylenowe i propylenowe, oksyetylowane i oksypropylowane glicerole, trójmetylopropan oraz poliestry, poliamidy i poliestroamidy kwasów adypinowego, ftalowego i innych kwasów dwukarboksylowych z glikolami, alkoholami polihydroksylowymi, aminami i aminoalkoholami, które były już wymienione.

Na ogół korzystne jest użycie mieszaniny dwu- i trójwodorotlenowych alkoholi alifatycznych o ciężarze cząsteczkowym poniżej 250; w szczególności 1,6-heksanodiol, glikole: etylenowy, propylenowy i/lub dwuetylenowy, zmieszane z gliceryną, trójmetylopropanem, heksan-1,2,6-triolem, i/lub pentaerytrytolem. Ilość alifatycznego związku polihydroksylowego powinna być taka, aby 0,8–1,2 grup hydroksylowych przypadało na każdą grupę NCO w szarży poliizocyjanianu.

Jako fenole stosuje się w sposobie według wynalazku fenol, m- i p-krezole, ksylenele i kwas krezylowy oraz ich mieszaniny.

Sposobem według wynalazku poliizocyjanian lub mieszaninę poliizocyjanianów poddaje się najpierw reakcji z fenolem do utworzenia adduktu, przy czym stosuje się co najmniej 1,2 mola fenolu na jedną grupę izocyjanową. Użyty do reakcji fenol, w przypadku gdy tylko on jest zastosowany jako rozpuszczalnik, stosuje się w większym nadmiarze, w zależności od zawartości produktów stałych i lepkości końcowego roztworu. Często jest korzystne użycie tylko

części całkowitej ilości fenolu w pierwszym stadium reakcji i dodanie pozostałego fenolu już po utworzeniu się adduktu.

Addukt może być wytworzony przez ogrzewanie mieszaniny poliizocyjanianu i fenolu w temperaturze niższej od temperatury powodującej dysocjację grupy fenylouretanowej, korzystnie w temperaturze 100–160°C. Przy użyciu dwuizocyjanianu tolilenu korzystne jest prowadzenie reakcji w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C.

Po utworzeniu adduktu dodaje się reaktywny w stosunku do izocyjanianu związek alifatyczny i zapoczątkowuje się reakcję, na przykład przez ogrzewanie w temperaturze 130–180°C. W tym stadium może zająć reakcja pomiędzy atomami reaktywnego wodoru związku alifatycznego i jakimkolwiek wolnymi grupami NCO obecnymi w addukcie. Niektóre z nietrwałych grup poliuretanowych w addukcie mogą być zastąpione przez trwalsze alifatyczne grupy uretanowe, mocznik lub inne -NH.CO- grupy, z wydzieleniem wolnego fenolu. Ta reakcja zachodzi tylko częściowo, wobec czego grupy fenylouretanowe są nadal obecne w mieszaninie reakcyjnej. Punkt końcowy wygodnie jest oznaczyć konwencjonalnie przez pomiar lepkości mieszaniny reakcyjnej, ponieważ lepkość ta wzrasta w miarę tworzenia się alifatycznych grup uretanowych.

Proces może być również prowadzony w obecności katalizatora. Odpowiednimi katalizatorami są związki, o których wiadomo jest z literatury, że katalizują reakcję pomiędzy grupami izocyjanianowymi i grupami wodorotlenowymi. Należy do nich wiele związków metaloorganicznych, sole metali i trzeciorzędowe aminy. Jako przykłady odpowiednich katalizatorów wymienić można kaprylan cynku, naftenian cynku, kaprylan cynowy, chlorek cynowy, dwulaurylian dwubutylocyny, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, 1,4-dwuaazabicyklo(2,2)oktan, N,N-dwumetyloanilina, N-etylmorfolina, tytanian czterobutylowy, chlorek żelazowy, kaprylan otowioły, 2-etyloheksanian kobaltowy i oleinian potasowy.

Mieszanina reakcyjna może zawierać obok wymienionych już odczynników obojętny rozpuszczalnik, taki jak ester lub keton. Obojętne rozpuszczalniki jednak zazwyczaj nie są konieczne, a jeżeli są one używane, to powinny być tak dobrane by nie ograniczały zakresu warunków reakcji, na przykład w związku z ich temperaturami wrzenia.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że poliizocyjanian dodaje się do mieszaniny fenolu ze związkiem alifatycznym reaktywnym w stosunku do izocyjanianu i proces prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 160°C.

Na ogół minimalna ilość fenolu niezbędna w tej modyfikacji procesu wynosi około 1,2 mola na jedną grupę izocyjanową, ale ilość ta może się nieco zmieniać, w zależności od charakteru związku alifatycznego reaktywnego w stosunku do izocyjanianu. W miarę zmniejszania stosunku wagowego triolu do diolu, stosunek ilościowy fenolowych grup OH do NCO, niezbędny dla uniknięcia zakrzepnięcia produktu, również zmniejsza się, lecz lepkość produktu znacznie wzrasta.

Zawartość grup izocyjanianowych w zablokowanym poliizocyjanianie, otrzymanym sposobem według wynalazku, można oznaczyć za pomocą modyfikacji dobrze znanej metody oznaczania wolnych grup izocyjanianowych, w której przeprowadza się reakcję analizowanego związku z nadmiarem dwubutyloaminy, w temperaturze pokojowej, a następnie miareczkuje się nieprzereagowaną aminę standardowym roztworem kwasu mineralnego. Modyfikacja zwykłej metody polega na pozostawieniu zablokowanego poliizocyjanianu w kontakcie z dwubutyloaminą przez odpowiednio długi okres czasu, zwykle kilka godzin lub krócej w podwyższ-

nych temperaturach, zapewniający rozkład wszystkich grup fenylouretanowych i ich przereagowania z aminą.

Roztwory zablokowanych poliizocyjanianów otrzymane sposobem według wynalazku są bardzo stabilne przy przechowywaniu i mogą być używane bezpośrednio do emulowania drutów za pomocą zwykłego procesu polegającego na zanurzeniu i ogrzewaniu w temperaturze 150-350°C. W tych temperaturach pozostałe grupy fenylouretanowe obecne w produkcji reakcji przekształcają się w alifatyczne grupy uretanowe, w wyniku czego łańcuchy wydłużają się i następuje sieciowanie polimeru in situ na drucie. Uwolniony fenol ulatnia się wraz z nadmiarem fenolu użytego jako rozpuszczalnik i ewentualnie wraz z obojętnym rozpuszczalnikiem obecnym w lakierze.

Lakiery otrzymane według nowej metody są przede wszystkim przydatne do emulowania drutów, lecz mogą być również używane jako emalie piecowe dla innych celów, na przykład do powlekania metali, szkła, lub innego podłoża.

W podanych niżej przykładach podane części oznaczają części wagowe, jeśli to nie jest określone inaczej.

Przykład I. 372 części (3,96 moli) fenolu wprowadza się do reaktora i mieszając ogrzewa do temperatury 145°C, następnie, stale mieszając i utrzymując tę temperaturę, dodaje się w ciągu 18 minut 174 części (1,0 mol) mieszaniny dwuizocyjanianu 2,4-tolilenu z dwuizocyjanianem 2,6-tolilenu w stosunku odpowiednio 4:1. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 160°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 30 minut, następnie ochładza się do temperatury 145°C i dodaje w ciągu 15 minut mieszaninę 10,7 części (0,116 mola) gliceryny, 9,8 części (0,073 mola) trójmetylopropanu, 72,6 części (0,615 mola) heksan-1, 6-diolu i 10,8 części (0,102 mola) glikolu dwuetylenowego.

Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 155-160°C i w tej temperaturze miesza się w ciągu 2,5 godzin. Produkt, w postaci klarownej, brązowej cieczy, ma lepkość 90 stokesów i zawiera 2,4% końcowych grup NCO.

Powłoka z lakieru otrzymana po ogrzewaniu w temperaturze 190°C w ciągu 3 godzin jest przezroczysta i elastyczna, odporna na działanie rozpuszczalników hydroksylowych, na przykład metanolu.

Następująca tablica I podaje dalsze przykłady wynalazku, w tabelarycznym zestawieniu materiałów wyjściowych, wyrażonych w stosunkach molowych, temperatury i czasu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej po dodaniu wszystkich materiałów, oraz lepkości i zawartości grup NCO otrzymanego lakieru. Z wyjątkiem różnic czasu i temperatury ogrzewania, wykazanych w tablicy I, sposób postępowania nie odbiegał od sposobu opisanego w przykładzie I.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I, stosując materiały wyjściowe, w stosunkach molowych, wymienione w kolumnach 1-5 w tablicy II. Temperaturę i czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej po dodaniu wszystkich materiałów podano w kolumnie 6, a zawartość grup NCO i lepkość produktu w kolumnach 7 i 8.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie I, stosując materiały wyjściowe, wyrażone w częściach wagowych, wymienione w kolumnach 1-6 tablicy III. Temperaturę i czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej po dodaniu wszystkich materiałów podano w kolumnie 7, a zawartość pozostałych grup NCO i lepkość produktu – w kolumnach 8 i 9. Inne szczegóły postępowania podano w ostatniej kolumnie.

Przykład IV. 393 części fenolu, 65 części 1,6-heksandiolu i 40,2 części trójmetylopropanu wprowadzono do kolby zaopatrzonej w doprowadzenie dla suchego azotu, termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło i łaźnię do ogrzewa-

nia. Temperaturę zawartości kolby podniesiono do 160°C i w tej temperaturze dodano w ciągu 1 godziny 173 części mieszaniny 2,4- i 2,6-dwucyjanianów tolilenu w stosunku odpowiednio 4:1.

Od początku do zakończenia reakcji przepuszczano azot ponad powierzchnią reagentów.

Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 155°C w ciągu następnych 1,25 godzin, po czym zawartość kolby ochłodzono. Otrzymany produkt reakcji stanowił klarowną, żółtą, gęstą ciecz, o zawartości pozostałych grup NCO 1,8% i lepkości 720 stokesów w temperaturze 25°C.

Przykład V. 360,4 części fenolu, 9,2 części gliceryny, 49,0 części trójmetylopropanu, 10,6 części glikolu dwuetylenowego i 23,6 części 1,6-heksandiolu wprowadzono do kolby wyposażonej jak w przykładzie IV. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 160°C i w tej temperaturze dodano w ciągu około 1 godziny 174 części mieszaniny 2,4- i 2,6-dwucyjanianów tolilenu w stosunku odpowiednio 4:1. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 160°C w ciągu następnych 1,25 godzin, a następnie ochłodzono. Otrzymany produkt reakcji stanowił klarowną, żółtą, gęstą ciecz, o zawartości pozostałych grup NCO 3,5% i lepkości 390 stokesów w temperaturze 25°C.

Przykład VI. Powtórzono proces jak w przykładzie IV, stosując w stosunkach molowych materiały wyjściowe wymienione w kolumnach 1-4 tablicy IV. Temperaturę i czas ogrzewania mieszaniny po dodaniu wszystkich materiałów podano w kolumnie 5, a zawartość pozostałych grup NCO i lepkość produktu – w kolumnach 6 i 7.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych lakierów poliuretanowych zawierających produkty reakcji poliizocyjanianów, w których głównymi składnikami są: organiczny poliizocyjanian lub mieszanina poliizocyjanianów razem z reaktywnym związkiem alifatycznym w stosunku do izocyjanianów, lub z mieszaniną takich związków, przy czym co najmniej jeden z poliizocyjanianów i reaktywnych związków alifatycznych zawierają więcej niż 2 grupy funkcyjne, znamienny tym, że poliizocyjanian miesza się z fenolem odpowiednio 1:1,2 w stosunku molowym na każdą grupę NCO i poddaje się reakcji, do utworzenia adduktu dodaje się reaktywnego związku alifatycznego w ilości w przybliżeniu równoważnej, odpowiadającej jednemu reaktywnemu atomowi wodoru na każdą grupę NCO poliizocyjanianu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej i prowadzi się reakcję adduktu z reaktywnym związkiem alifatycznym do wytworzenia produktu reakcji, w którym poliizocyjanian częściowo przereagował z fenolem i częściowo z reaktywnym związkiem alifatycznym, stanowiącego poliuretan stabilny w temperaturze otoczenia w roztworze nadmiaru fenolu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako organiczny poliizocyjanian stosuje się dwuizocyjanian.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako dwuizocyjanian stosuje się 2,4-dwucyjanian tolilenu, 2,6-dwucyjanian tolilenu i ich mieszaniny, 4,4'-dwucyjanian dwufenylometanu lub dwuizocyjanian heksametylenu.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako reaktywny związek alifatyczny stosuje się mieszaninę dwu- i trójwodorotlenowych alkoholi alifatycznych o ciężarce cząsteczkowym poniżej 250.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako mieszaninę dwu- i trójwodorotlenowych alkoholi alifatycz-

Tablica I

Dwuizocyanian tolienu	Gliceryna	Trójmetylopropan	Glikol dwuetylenowy	1,6-heksandiol	Fenol	Inne składniki	Temperatura i czas reakcji °C	Zawartość grup NCO %	Lepkość w stokesach
1,2	0,116	0,073	0,102	0,615	4,54	—	160°/2 1/2 godzin	3,4	123
1,2	0,116	0,073	0,102	0,615	4,54	—	160°/11 "	2,05	400
0,8	0,116	0,073	0,102	0,615	3,38	—	160°/2 "	1,88	37
0,8	0,116	0,073	0,102	0,615	3,38	—	160°/3 "	1,11	42
1,0	0,1	0,15	0,1	0,525	4,0	—	160°/1 1/4 "	3,29	51
1,0	0,1	0,15	0,1	0,525	4,0	—	160°/1 3/4 "	1,96	91
1,0	0,1	0,2	0,1	0,45	3,92	—	160°/2 "	3,87	84
1,0	0,1	0,2	0,1	0,45	3,92	—	160°/3 1/4 "	1,68	714
1,0	0,2	—	0,7	—	3,83	—	140°/7 1/2 "	3,6	61
1,0	0,2	—	0,7	—	3,83	—	140°/7 1/2 "	—	—
							następnie		
1,0	0,3	—	0,35	—	3,78	—	160°/1 1/4 "	2,27	107
1,0	0,4	—	0,4	—	3,68	—	160°/1 "	3,13	161
1,0	0,4	—	0,4	—	3,68	—	160°/2 1/4 "	3,3	175
1,0	—	—	—	—	3,88	—	160°/4 1/4 "	2,3	581
1,0	—	0,4	0,4	—	3,88	—	160°/1 1/2 "	2,14	1430
1,0	0,116	0,073	0,073	0,615	4,16	adypinian propylenowy N = 295, 0,102 mola	160°/2 "	2,5	56
1,0	0,116	0,073	0,073	0,615	4,1	hydroksyetylowy tereftalan, 0,102 mola	160°/1 1/4 "	2,6	—
1,0	0,116	—	0,102	0,615	3,88	monocetanolamina 0,073 mola	160°/1 1/4 "	2,2	75
1,0	0,116	0,073	0,102	0,615	4,65	poliamid z sześciometyleno-dwuaminy i kwasu adypinowego 0,0038 mola	160°/1 "	1,04	450

Tablica III

Nr próby	2,4- i 2,6- dwuizocyaniany tolienu (mieszanina 4 : 1)	Polizocyanuran z dwuizocyanianu tolienu	Trójhydroksyetyloizocyanuran	Trójmetrylopropan	1,6-heksandiol	Fenol	Nr przykładu	Temperatura i czas reakcji	Zawartość pozostałych grup NCO %	Lepkość w stekach	Inne szczegóły procesu	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	48,8	396,4 części 50% roztworu 2,4- i 2,6- dwuizocyanianów tolienu w octanie etylu spolimerizowane do zawartości izocyanianu 11,0%	—	—	94,4	416,8	1	160°/30 min.	3,2	—	oddestylowano octan etylu w czasie reakcji	
2	174	—	78,3	—	65,0	431	2	155°/1 godz. 40 min.	2,23	87		
3	134,8	156,6 części powyższego roztworu	39,0	—	91,45	472	3	155°/1 godz. 7 min.	2,65	48,5	oddestylowano octan etylu w czasie reakcji	
4	174	—	39,0	20,1	65,0	416,8	4	155°/1 godz.	2,63	78,6		
5	48,8	200 części 2,4- i 2,6- dwuizocyanianów tolienu spolimerizowane do zawartości NCO 36,3%	—	—	94,4	416,8	5	155°/2 1/2 godz.	3,3	280		
6	48,8	jak wyżej lecz spolimerizowane do zawartości NCO 37,7%	—	—	94,4	416,8	6	155°/2 1/2 godz.	3,2	482,6		10

ných stosuje się 1,6-heksandiol lub którykolwiek glikol etylenowy, propylenowy lub dwuetylenowy w mieszaninie z gliceryną trójmetylolopropanem lub heksano-1,2, 6-triolem.

6. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że polihydroksylowy związek alifatyczny stosuje się w ilości odpowiadającej 0,8-1,2 grup wodorotlenowych na każdą grupę izocyjanianową użytego poliizocyjanianu.

7. Sposób według zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że proces utworzenia adduktu poliizocyjanianu z fenolem prowadzi się w temperaturze 100-160°C.

8. Sposób według zastrz. 1-7, **znamienny tym**, że reakcję adduktu z reaktywnym związkiem alifatycznym prowadzi się w temperaturze 130-180°C.

9. Sposób według zastrz. 1-8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że poliizocyjanian dodaje się do mieszaniny fenolu z reaktywnym związkiem alifatycznym i proces prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 160°C.

T a b l i c a II

Dwuizocyjanian toluenu	Trójmetylolopropan	1,6 heksandiol	Fenol	Inne składniki	Temperatura i czas reakcji °C	Zawartość grup NCO %	Lepkość w stokesach
1,2	0,189	0,77	4,6	—	160°/2 godziny 10 min.	3,5	127,5
1,2	0,189	0,77	4,6	—	160°/6 godzin 40 min.	2,4	629,5
1,2	0,3	0,55	4,6	—	160°/1 godzina 45 min.	3,5	229
1,2	0,3	0,55	4,6	—	160°/4 godziny	2,6	—
1,0	0,189	0,717	4,1	—	160°/1 godzina 45 min.	3,05	70,3
1,0	0,189	0,717	4,1	—	160°/2 godziny	1,75	152,3
1,0	0,3	0,55	4,1	—	160°/1 godzina 20 min.	3,3	105,7
1,0	0,3	0,55	4,1	—	160°/2 godziny 30 min.	1,8	182,4
1,0	0,3	0,55	4,1	kaprylan cy-nawy $4,45 \times 10^{-4}$ mola	155°/2 godziny 15 min.	3,25	67,9
1,0	0,3	0,55	4,1		155°/4 godziny	4,34	46,5

T a b l i c a IV

Dwuizocyjanian toluenu	Trójmetylolopropan	1,6-heksandiol	Fenol	Temperatury i czas reakcji	Zawartość pozostałych grup NCO %	Lepkość w stokesach
1,0	0,3	0,55	3,6	155°	—	Żel
1,0	0,133	0,8	3,2	155°/30 minut	2,2	480
1,0	0,133	0,6	2,4	155°/30 minut	1,8	9 900
1,0	0,133	0,8	2,0	155°/30 minut	1,6	bardzo gęsty