

Patent dodatkowy
do patentu _____

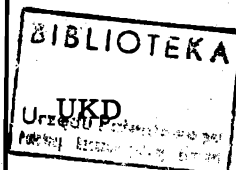
Kl. 22g.3/72

Zgłoszono: 16.IV.1968 (P 126 461)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09d 3/72

Opublikowano: 10.VI.1973



Współtwórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Władysław Skwarcz, Ignacy Demiańczuk
Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Lakier poliuretanowy

1

Przedmiotem wynalazku jest lakier odznaczający się dużą elastycznością, nadający się do pokrywania elastycznych materiałów. Lakier według wynalazku otrzymywany jest z żywic poliestrowo-uretanowych i jest lakierem typu dwukomponentowego; komponentem utwardzającym są poliizocyjaniany.

Znane są lakiery poliuretanowe typu dwukomponentowego utwardzane poliizocyjanianami stosowane do lakierowania elastycznych materiałów. Lakiery te sporządzone są z poliestrów zakończonych grupami wodorotlenowymi, które po zmieszaniu z rozpuszczalnikami organicznymi i poliizocyjanowym środkiem sieciującym, nakładane są na elastyczne materiały. Lakiery te mają jednak niewystarczającą elastyczność, objawiającą się pękaniem powłoki lakierowej przy wielokrotnym jej zginaniu, oraz nie na wszystkich materiałach dają wystarczająco rozlegne powłoki.

Inną grupą elastycznych dwukomponentowych lakierów poliuretanowych utwarzanych poliizocyjanianami są lakiery otrzymane przez modyfikację poliestrów dwuizocyjanianami organicznymi. Dają one powłoki o wyższej elastyczności niż lakiery z poliestrów niemodyfikowanych. Wadą ich jest mniejsza przyczepność powłok do podłoża, średnia rozległość, oraz skłonność do matowienia powłoki. Obie grupy lakierów nie są odporne na procesy starzenia. Pod wpływem wilgoci, wyższych temperatur (rzędu 30–40°C) i działania promieni ultrafioletowych ich własności elastyczne ulegają znacznemu obniżeniu. Obniżenie wytrzymałości na zginanie pod wpływem wymienionych wyżej czynników jest 30–100-krotne.

2

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie lakieru pozbawionego mankamentów stosowanych obecnie lakierów poliuretanowych na elastyczne materiały, tj. lakieru odznaczającego się wysoką elastycznością ale zarazem dobrą przyczepnością, o dobrej rozległości bez skłonności do matowienia powłok, oraz bardziej odpornego na procesy starzenia.

Lakier według wynalazku spełnia powyższe postulaty, daje bardziej elastyczne i bardziej przyczepne powłoki niż obecnie stosowane tego typu lakiery, odznacza się on także dobrą rozległością, nie ma skłonności do matowienia powłoki, oraz jest bardziej odporny na procesy starzenia. Dodatkową jego zaletą jest bardziej przyjemny "chwyt" ("dotyk") powłoki.

Wymienione korzystne własności lakieru i powłok z tego lakieru otrzymanych osiągnięto dzięki opracowaniu komponentów poliuretanowych o specjalnej budowie przestrzennej i chemicznej, dzięki specjalnemu składowi lakieru, tj. jednoczesnej obecności w mieszaninie składnika poliuretanowego, poliestrowego, w określonych stosunkach wagowych, oraz dodatkowych środków polepszających własności lakieru i powłok, takich jak: określone ilości nitrocelulozy, metylofenylosiloksanu oraz 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu i konkretnej ilości określonych rozpuszczalników organicznych.

Lakier według wynalazku jest lakierem poliestrowo uretanowym, mieszaniną poliestrouretanu i poliestru liniowego. Otrzymany jest z poliestrów na bazie kwasu adypinowego i glikoli, dwuetylenowego, butylenowego i trioli. Składnik poliuretanowy lakieru ma budowę rozgałęzioną, otrzymany

jest z reakcji poliestrów rozgałęzionych, na bazie kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 1000–1300 i poliestru liniowego, na bazie kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000, z tolileno-dwuizocyjanianem. Składnik poliestrowy lakieru jest liniowym poliestrem z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego. Może zawierać dodatki innych poliestrów.

Część poliuretanowa składa się z odpowiednio dobranych poliestrów rozgałęzionego i liniowego, które po prze-reagowaniu z tolileno-dwuizocyjanianem w odpowiednich stosunkach dają poliuretan o odpowiedniej budowie cząsteczki, pozwalając uzyskać optymalne własności elastyczne powłoki. Dla uzyskania optymalnych własności powłoki ważny, jest poza rodzajem wymienionych komponentów, ich wzajemny stosunek.

Stwierdzono, że najlepsze powłoki uzyskuje się z lakieru, który zawiera poliuretan o składzie wymienionych poliestrów, takim, by na 1 grupę wodorotlenową poliestru liniowego przypadały 3–4 grupy wodorotlenowe poliestru rozgałęzionego, oraz by na 1 mol wymienionych poliestrów przypadało 0,02–0,2 a najkorzystniej 0,1 mola tolileno-dwuizocyjanianu. Dalszym warunkiem uzyskania optymalnych własności elastycznych i przyczepności powłok jest dodatek liniowego poliestru najkorzystniej w ilości 10–25 części wagowych na 100 części wagowe poliuretanu. Mogą być także stosowane dodatki innych poliestrów.

Stwierdzono także, że "chwyt" ("dotyk") powłoki oraz rozlewność lakieru poprawia wybitnie wprowadzenie nitrocelulozy z żywicą metylofenylosilikonową, szczególnie przy stosunku 0,5–2 części nitrocelulozy oraz 0,05–0,2 części żywicy metylofenylosilikonowej na 100 części mieszaniny poliestrowo, uretanowej lakieru. Należy zaznaczyć, że sama nitroceluloza dla danych komponentów lakieru nie daje dobrej rozlewności nawet stosowana w ilościach około 5%.

Współdziałanie trzech czynników: metylofenylosiloksanu, cykloheksanonu oraz nitrocelulozy dało bardzo dobre wyniki rozlewania i pozwoliło zmniejszyć ilość tej ostatniej do rzędu 0,4–0,6%. W danym przypadku obserwuje się synergizm działania poprawiającego rozlewność danego zespołu. Poza tym obecność żywicy metylofenylosilikonowej pozwala zmniejszyć ujemny usztywniający wpływ nitrocelulozy. Stwierdzono także, że znaczną poprawę odporności na procesy starzenia wywiera dodatek 0,2–2 części 2-hydroksy-4-oktano-oksybenzofenonu lub 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu. Dla wprowadzenia i dobrego rozmieszania wymienionych dodatków oraz stabilizacji lakieru dodaje się do lakieru 10–50 części rozpuszczalników organicznych na 100 części mieszaniny poliestrowo-uretanowej.

Lakier otrzymuje się w ten sposób, że mieszaninę poliestrów ogrzewa się do 90–110°C i z ewentualnym dodatkiem katalizatora dodaje tolileno-dwuizocyjanian, wygrzewa mieszaninę około 0,5–2 godzin (z użyciem katalizatora, lub 5 godzin bez dodatku katalizatora). Po ochłodzeniu do 50°C do otrzymanego uretanu wprowadza się poliester liniowy i następnie po jego wymieszaniu wprowadza się rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych (cykloheksanonie i octanie etylu) kolejno – nitrocelulozę, 2-hydroksy-4-oktano-oksy (lub metoksy) benzofenon oraz żywicę metylofenylosilikonową i ewentualnie dalszą porcję rozpuszczalników.

W ten sposób otrzymuje się lakier poliuretanowy, dający po utwardzeniu preparatami poliizocyjanianowymi elastyczne i przyczepne i rozlewnie powłoki o wysokim poślisku i dużej wytrzymałości mechanicznej, na elastycznych materiałach takich jak tworzywa elastyczne, skóra, guma, papier itp.

Szczegółowy sposób otrzymywania lakierów według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz triolu, o ciężarze cząsteczkowym około 1200 i liczbie wodorotlenowej około 170 (A) miesza się z 45 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 (B) i odwadnia przez ogrzewanie w temperaturze 120°C pod próżnią 15 mm Hg w ciągu 0,5 godziny. Następnie dodaje się 0,85 g tolileno-dwuizocyjanianu oraz 0,1 g 2-etylokapronianu cynowego, ogrzewa w temperaturze 90°C w ciągu 0,5 godziny przy stałym mieszanin, po czym ochładza do temperatury 50°C. Dodaje się 20 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (B), miesza się w ciągu 15 minut, dodaje 2 g wysokowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 10 g cykloheksanonu, oraz 0,5 g 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu rozpuszczonego w 5 g octanu etylu i następnie 0,05 g żywicy metylofenylosilikonowej rozpuszczonej w 5 g cykloheksanonu. Całość miesza się w ciągu 0,5 godziny i otrzymuje się około 140 g lakieru.

P r z y k ł a d II. 40 g poliestru z kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu (jak A z przykładu I), 60 g poliestru z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B z przykładu I) miesza się z 20 g benzenu i 10 g cykloheksanonu. Benzen dla odwodnienia mieszaniny oddestylowuje się, po czym dodaje 1 g wysokowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 5 g cykloheksanonu, 0,1 g żywicy metylofenylosilikonowej, oraz 0,3 g naftenianu kobaltu i 1,2 g tolileno-dwuizocyjanianu. Całość ogrzewa się przy ciągłym mieszanin w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 90°C, po czym oziębia do 50°C, dodaje 5 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B z przykładu I) dodaje 0,8 g 2-hydroksy-4-oktano-oksybenzofenonu rozpuszczonego w 5 g octanu etylu, miesza się przez 0,5 godziny. 50 g otrzymanej mieszaniny rozciera się z 1 g sadzy, 5 g tlenku żelaza, 2 g tlenku chromu, dodaje resztę mieszaniny, dokładnie miesza i wylewa z naczynia. Otrzymuje się około 125 g pigmentowanego lakieru.

P r z y k ł a d III. 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego i triolu (jak A z przykładu I) i 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B w przykładzie I) ogrzewa się do temperatury 120°C i odwadnia przez wygrzewanie w tej temperaturze, pod próżnią 35 mm Hg w ciągu 0,5 godziny, oziębia się do 100°C i dodaje 1,1 g tolileno-dwuizocyjanianu, ogrzewając mieszaninę w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, oziębia się następnie mieszaninę do 60°C, dodaje 25 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B w przykładzie I) oraz 15 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego i trójmetylopropanu, o liczbie wodorotlenowej około 50 i ciężarze cząsteczkowym około 2300, miesza się całość w ciągu 15 minut i dodaje 3 g nitrocelulozy rozpuszczonej w 10 g cykloheksanonu, 0,2 g żywicy metylofenylosilikonowej rozpuszczonej w 5 g cykloheksanonu, oraz 2 g 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu rozpuszczonego w 5 g octanu etylu i miesza w ciągu 15 minut. 50 g otrzymanego produktu miesza się z 0,6 g nigrozyny tłuszczowej rozpuszczonej w 5 g octanu etylu, po czym wlewa się do reszty produktu, dodaje 15 g cykloheksanonu i dokładnie miesza. Otrzymuje się około 165 g barwnego przezroczystego lakieru.

P r z y k ł a d IV. 50 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu (jak A z przykładu I), 50 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B z przykładu I) miesza się z 20 g benzenu, który następnie

oddestylowuje się dla odwodnienia poliestrów. W temperaturze 95°C dodaje się do mieszaniny 0,3 g trójetylenodwuaniny, 1,8 g tolilennodwizocyjanianu, ogrzewa w ciągu 1,5 godziny w podanej wyżej temperaturze, oziębia do 80°C i dodaje 10 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (jak B z przykładu I) oraz 10 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej około 60, rozpuszczonego w 10 g octanu etylu. Po dokładnym wymieszaniu i dalszym ochłodzeniu mieszaniny do 50°C dodaje się 12 g nitrocelulozy wysokowiskozowej, rozpuszczonej w 20 g cykloheksanonu, 0,02 g żywicy metylofenylosilikonowej, rozpuszczonej w 2 g cykloheksanonu, oraz 0,3 g 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu, rozpuszczonego w 5 g octanu etylu. Całość dokładnie miesza się. Otrzymuje się około 170 g lakieru bezbarwnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Lakier poliuretanowy z ewentualnym dodatkiem pigmentów lub barwników, zawierający nitrocelulozę, żywicę silikonową i organiczne rozpuszczalniki, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę poliuretanu rozgałęzionego (A) i poliestru liniowego (B) użytego w ilości do 40 części wagowych, korzystnie 10 do 25 części wagowych na 100 części wagowe poliuretanu, z dodatkiem 0,5 do 10 części wagowych, ko-

rzystnie 1–2 części wagowych nitrocelulozy na 100 części mieszaniny, 0,005 do 0,5, korzystnie 0,05 do 0,2 części wagowych żywicy metylofenylosilikonowej na 100 części mieszaniny, 0,01 do 2, korzystnie 0,2–1 części wagowych 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu lub 2-hydroksy-4-oktano-
5 oksybenzofenonu i 10 do 50 części wagowych rozpuszczalników organicznych na 100 części mieszaniny, przy czym poliuretan (A) stanowi produkt reakcji mieszaniny poliestrów liniowego o łańcuchu zakończonym wolnymi grupami wodo-
10 rotlenowymi i rozgałęzionego, zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe w cząsteczce, z tolilennodwizocyjanianem w ilości 0,02 do 0,2, najkorzystniej 0,1 mola na 1 mol poliestrów, a poliestry użyte są w takim stosunku, aby na grupę wodorotlenową poliestru liniowego przypadały 3
15 lub 4 grupy wodorotlenowe poliestru rozgałęzionego, a jako rozpuszczalniki organiczne zawiera mieszaninę cykloheksanonu z octanem etylu w stosunku 5 do 9 części wagowych cykloheksanonu na 1 część octanu etylu.

20 2. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliuretan (A) zawiera produkt reakcji tolilennodwizocyjanianu z poliestrem liniowym o ciężarze cząsteczkowym około 2100, wytworzonym z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego i poliestrem rozgałęzionym o ciężarze cząstecz-
25 kowym 1000–1300 wytworzonym z kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i alkoholu trójwodorotlenowego.