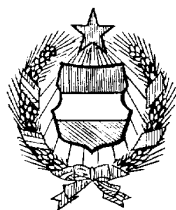


MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

180677

A bejelentés napja: 1979. III. 14. (BA-3766)

A bejelentés elsőbbsége: 1978. III. 15. (P 28 11 148.0)  
Német Szövetségi Köztársaság

A közzététel napja: 1982. VIII. 30.

Megjelent: 1984. IV. 27.

Nemzetközi osztályozás:  
NSZO<sub>3</sub>  
CO 8 G 18/10



Feltalálók:

Dr. Nachtkamp Klaus, vegyész, Bergisch-Gladbach;  
Dr. Pedain Josef, vegyész, Köln; Dr. Grammel Jürgen,  
vegyész, Dormagen;  
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

BAYER Aktiengesellschaft, Leverkusen, Német Szö-  
vetségi Köztársaság

## Eljárás poliuretán vizes oldatainak vagy diszperzióinak előállítására

1

A találmány tárgya eljárás vizes poliuretán-oldatok és diszperziók előállítására.

Stabil, vizes poliuretán-polikarbamid-diszperziók előállítása a polimer makromolekulaláncba hidrofil centrumok (ún. belső emulgeátorok) beépítése révén ismert (például 1 184 946 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás, 1 178 586 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás, 1 237 306 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat, 1 495 745, 1 595 602, 1 770 068, 2 019 324 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok, D. Dieterich és munkatársai, Angew. Chem. 82, 53 [1970]).

Ezek között az eljárások között vannak olyanok, melyekben a poliuretán-polikarbamidok előállítása szerves oldószerben, és vannak olyanok, melyekben oldószermentes közegben történik.

Az első esetben a nagy molekulájú poliuretánokat szerves oldószerben poliaddícióval – homogén fázisban – állítják elő, majd vízben diszpergálják. Mivel a diszperz részecskék szilárdteste szintén nagymértékben homogén, az ilyen diszperziókból nagyon jó minőségű film állítható elő. Ilyen filmekkel vonják be például a textíliákat.

Ennek az eljárásnak – melyben mind anionos, mind kationos, mind nem-ionos emulgeátorok alkalmazhatók – a hátránya, hogy a szerves oldószert költséges eljárásban le kell desztillálni és rektifikálni kell. Ezzel együtt jár az eljárás rossz tér/idejé kihasználása. A fentiekben túlmenően az eljárás a szerves oldószer

180677

2

alkalmazásának következtében robbanás- és tűzveszélyes.

A fenti eljárás további hátránya, hogy a lánchosszszabítási reakcióban előállított – tehát nagy molekulájú – poliuretán-polikarbamidok jól kell oldódjanak a szerves oldószerben – például acetonban –, hogy a vízben való diszpergálás előtt kapott oldat homogén, lehetőleg tömény, ennek ellenére ne túl sűrű oldat legyen. Ennek a követelménynek sok olyan polimer nem felel meg, melyekből különlegesen kemény, magas hőmérsékleten olvadó és oldószerálló bevonatot állítanak elő. Ilyenek például a difenil-metán-diizocianát alapú, sok karbamid-csoportot tartalmazó poliuretán-polikarbamidok.

15 Ismert poliuretán-diszperzióknak oldószermentes közegben történő előállítására az úgynevezett olvadék állapotban történő diszpergálási eljárás (1 770 068 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat vagy 3 756 992 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, D. Dietrich és H. Reiff, Angew. makromol. Chem. 76, 85 [1972]).

20 Ebben az eljárásban valamilyen – ionos csoportokkal módosított, véghelyzetű, acilezett amino-csoportokkal rendelkező – oligoureánt formaldehiddel 25 a megfelelő – az acilezett aminő-csoporton véghelyzetben levő metilol-csoporttal rendelkező – oligoureánná alakítanak, majd az így kapott vegyület láncát hőkezeléssel – a véghelyzetű reaktív metilol-csoportok kondenzációs reakciója révén – meghosszabbítják. Ez a lánchosszszabítási reakció végbe mehet víz

jelenlétében és így rögtön a vizes poliuretán-diszperzió keletkezik. A fenti eljárás főként kationosan módosított, illetve anionos karboxil-csoportokkal rendelkező poliuretánok előállítására alkalmas. Az izocianát-poliaddíciós reakciónak a – polikondenzációra hajlamos véghelyzetű acilamino-csoporton kötött metilol-csoportok révén végbemenő – fenti lánchosszabbítási reakcióval történő kombinálása lényegesen nagyobb ráfordítási költségeket kíván meg, mint az előpolimerizációs eljárások szerinti izocianát-poliaddíciós reakció, melyeknél az izocianát-csoport tartalmú előpolimereket klasszikus lánchosszabbítószerekkel – mint például víz, vagy diaminok – reagáltatják. A ráfordítási költségeket az 1 770 068 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerinti eljárásban úgy csökkentik, hogy a poliuretán-diszperziók előállítását speciális keverők alkalmazása nélkül emulgeátormentes és oldószermentes közegben végzik.

A 2 446 440 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat olyan eljárást ír le, melyben a poliuretán-diszperziót oldószermentes közegben állítják elő. Ebben az eljárásban valamilyen szulfonát- illetve azocianát-csoport tartalmú előpolimert a diszpergálási folyamat alatt – azaz a lánchosszabbítószerek a diszpergáló vízben történő előzetes oldása után – difunkciós, az izocianát-csoportokkal szemben reaktív vegyülettel reagáltatnak. A lánchosszabbítószert az előpolimernek vízben való diszpergálása után is hozzá lehet adni a rendszerhez.

A fenti eljárásra jellemző, hogy a nagy molekulájú poliuretán-karbamid előállítása diszperz, azaz heterogén fázisban történik. A lánchosszabbítószert – diamin, víz – a folyékony fázisban van és csak bizonyos idő elteltével hatol be a diszpergált részecskék közé. Kézenfekvő, hogy a lánchosszabbítószert – azaz a vízben oldott diamin – a diszpergált részecskék külső felületének közvetlen közelében reagál. A részecskék középe felé a lánchosszabbítószert koncentrációja folytonosan csökken.

A fenti eljárással ezért olyan diszperziókat lehet előállítani, melyek szilárdtest részecskéi nem homogének. Az így előállított poliuretán-karbamidok mechanikai szilárdsága kisebb, hidrolízisállósága rosszabb, mint a homogén oldatban előállított termékeké.

Gyakorlati szempontból ezért nem lehetséges a fenti eljárással 40%-nál nagyobb szilárdanyagtartalmú nagy koncentrációjú diszperziókat előállítani. Nagyobb szilárdanyagtartalom esetén ugyanis – a lényegében a részecskék között levő lánchosszabbítószert hatására – a részecskék nagyobb aggregátumokká állnak össze. Ennek következtében a viszkozitás túl nagy lesz, nehéz lesz a feldolgozás és a vizes diszperzió pasztaszerűvé válik.

A találmány céljából tűztük ki oldószermentes, illetve oldószerben szegény eljárás kidolgozását, melylyel vizes fázisban jobb tulajdonságokkal rendelkező poliuretánokat lehet előállítani. Az előállított poliuretánok jobb tulajdonságait azáltal érjük el, hogy a folyékony vizes közegben eloszlatott nagy molekulájú szilárdanyagot lehetőség szerint homogén fázisban végrehajtott poliaddícióval állítjuk elő.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy különösen jó tulajdonságú poliuretánokat állíthatunk elő vizes diszperzióban, illetve oldatban, ha a véghelyzetű izocianát-csoport tartalmú hidrofíli csoportokkal mó-

dosított előpolimert a vízben történő diszpergálás előtt legalább részben blokkolt alakban levő lánchosszabbítószerekkel – mely a víz hidrolizáló hatására hidrazinná alakul – keverjük össze, majd az így kapott keveréket vízzel elkeverjük. Szintén meglepő, hogy aromásan kötött izocianát-csoportokkal rendelkező NCO-előpolimereknek a találmány szerinti eljárásban való alkalmazásával nagy mértékben oxidáció- illetve fényálló poliuretánokat kapunk.

Az alábbiakban részletesen leírt találmány szerinti eljárásban a víz hatására hidrazinná alakuló vegyületekként azinokat és/vagy hidrazonokat alkalmazunk. Az izocianátoknak azinokkal történő átalakítására eddig még csak az az eljárás volt ismert, melyben 100 °C hőmérséklet felett Diels-Alder átalakulásnál képződő vegyületekhez hasonló adduktumok keletkeznek (1 044 405 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat, J. R. Bailey és munkatársai, J. Amer. Chem. Soc. 39, 279, 1322 (1917)]. A találmány szerinti eljárásban a reakciópartnernek víz hatására olyan hőmérsékleten reagálnak, mely hőmérsékleten az azinok víz jelenlétében az izocianátokkal szemben inerte. Ezért feltételezhetjük, hogy a hidrazon-csoportok hasadása az izocianátok hatására megy végbe, és ez azért meglepő, mert az azinok, illetve hidrazonok normál esetben csak savas közegben hidrolizálnak (E. C. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3394 (1929)].

A találmány tárgya eljárás hidrofíli csoportokkal módosított legalább két szabad izocianát-csoporttal rendelkező előpolimerekből (lánchosszabbítószerekkel vizes fázisban) vizes poliuretán – oldatok vagy – diszperziók előállítására, oly módon, hogy az izocianát-csoportokkal rendelkező előpolimert víz jelenléte nélkül azinokkal és/vagy hidrazonokkal, majd a kapott keveréket ezt követően vízzel keverjük össze.

A találmány szerinti eljárással előállított oldatok vagy diszperziók bevonatok, lakkok és védőrétegek előállítására alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárás kiindulási anyagai legalább két véghelyzetű izocianát-csoporttal rendelkező NCO-előpolimerek. Előnyösen difunkciós NCO-előpolimereket alkalmazunk. A találmány szerinti eljárásban előnyösen olyan előpolimereket alkalmazunk, melyek egy vagy több – vízben való oldódás, illetve diszpergálhatóság szempontjából megfelelő – hidrofíli csoporttal rendelkeznek.

A fenti megfontolások alapján látható, hogy az NCO-előpolimerek kémiai felépítése nem kritikus. Ez azt jelenti, hogy a találmány szerinti eljárásban minden – eddig a vizes poliuretán-diszperziók, illetve – oldatok előállítására alkalmazott – NCO-előpolimer alkalmazható. Ezeknek az előpolimereknek az előállítása például a következő irodalmi helyeken leírt eljárások szerint történhet: 1 495 745, 1 495 847, 2 446 440, 2 340 512 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok, 3 479 310 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, 1 158 088 és 1 076 688 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazásra kerülő hidrofíli csoportokkal módosított NCO-előpolimerek előállítása például a fent említett irodalmi helyeken leírt eljárásokkal analóg módon történhet. Az ilyen előpolimerek kiindulási anyagai

ennek megfelelően

1) Az (I) általános képletű szerves poliizocianátok, előnyösen diizocianátok – ahol az (I) általános képletben

- Q jelentése 4–12 szénatomos alifás szénhidrogén-csoport,  
6–15 szénatomos cikloalifás szénhidrogén-csoport,  
6–15 szénatomos aromás szénhidrogén-csoport vagy  
7–15 szénatomos aralifás szénhidrogén-csoport.

Az előnyös diizocianátok példáiként a következőket soroljuk fel: tetrametilén-diizocianát, hexametilén-diizocianát, dodekametilén-diizocianát, 1,4-diizocianátó-ciklohexán, 1-izocianátó-3,3,5-trimetil-izocianátómetil-ciklohexán, izoforon-diizocianát, 4,4'-diizocianátó-diciklohexil-metán, 4,4'-diizocianátó-diciklohexil-propán-(2,2), 1,4-diizocianátó-benzol, 2,4-diizocianátó-toluol, 2,6-diizocianátó-toluol, 4,4'-diizocianátó-difenil-metán, 4,4'-diizocianátó-difenil-propán-(2,2), p-xililén-diizocianát,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -tetrametil-m-xililén-diizocianát,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -tetrametil-p-xililén-diizocianát, valamint ezek keverékei.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen a példaként emelt aromás diizocianátokat alkalmazzuk.

Magától értetődően alkalmazhatók a találmány szerinti eljárásban a poliuretán-kémiából önmagukban ismert többfunkciós poliizocianátok vagy önmagukban ismert, többfunkciós poliizocianátok vagy önmagukban ismert, módosított – például karbodiimid-, allofanát-, izocianát-uretán- és/vagy biuret-csoportokat tartalmazó – poliizocianátok is.

2) Legalább két, az izocianát-csoportokkal szemben reakcióképes – különösen összesen két aminos-, karboxil- és/vagy hidroxil-csoporttal rendelkező – szerves vegyületek, melyek molekulásúlya 62 és 10 000, előnyösen 1000 és 6000 közötti.

Előnyösen a dihidroxil-vegyületeket alkalmazzuk. Lehetséges azonban az izocianát-poliaddíciós reakció értelmében kis mennyiségű tri- vagy többfunkciós vegyületek, vagy tri- vagy többfunkciós poliizocianátok alkalmazása is, abból a célból, hogy a kívánt térhálósodási fokot elérjük.

Előnyösen alkalmazható hidroxil-vegyületek például a poliuretán-kémiából önmagukban ismert hidroxipoliészterek, hidroxipoliéterek, hidroxipolitióéterek, hidroxipoliacetálok, hidroxipolikarbonátok és/vagy hidroxipoliészter-amidok. A hidroxil-csoportokkal rendelkező poliészterek példáiként a következőket soroljuk fel: többértékű, előnyösen kétértékű, adott esetben háromértékű alkoholoknak többértékű, előnyösen kétértékű karbonsavakkal előállított reakciótermékei. A szabad polikarbonsavak helyett alkalmazható a poliészter előállításához a megfelelő polikarbonsavanhidridek vagy kis szénatomszámú alkoholokkal előállított megfelelő polikarbonsav-észterek vagy ezek keverékei is. A polikarbonsavak lehetnek alifás, cikloalifás, aromás és/vagy heterociklusos karbonsavak és adott esetben – például halogénatommal – szubsztituált karbonsavak vagy telítetlen karbonsavak. Ezek példáiként a következőket soroljuk fel: borostyánkősav, adipinsav, parafasav, azelainsav, szebacinsav, ftálsav, i-ftálsav, trimellitsav, ftálsavanhidrid, tetrahydro-ftálsavanhidrid, hexahydro-ftálsa-

vanhidrid, tetraklór-ftálsavanhidrid, endometilén-tetrahydro-ftálsavanhidrid, glutársavanhidrid, maleinsav, maleinsavanhidrid, fumársav, dimer és trimer zsírsavak – mint olajsav –, adott esetben monomer zsírsavakkal keverékben, tereftálsav-dimetil-észter, tereftálsav-bisz-glikol-észter. A többértékű alkoholok példáiként a következőket soroljuk fel: etilén-glikol, propilén-glikol-(1,2), propilén-glikol-(1,3), butilén-glikol-(1,4), butilén-glikol-(2,3), hexándiol-(1,6), oktándiol-(1,8), neopentil-glikol, ciklohexán-dimetanol-(1,4-bisz-hidroximetil-ciklohexán), 2-metil-1,3-propándiol, glicerin, trimetilol-probán, hexántriol-(1,2,6), butántriol-(1,2,4), trimetilol-etán, pentaeritrit, kinit, manit, szorbit, metil-glükózid, továbbá dietilén-glikol, trietilén-glikol, tetraetilén-glikol, polietilén-glikolok, dipropilén-glikol, polipropilén-glikolok, di-butilén-glikol, polibutilén-glikolok. A poliészterek tartalmazhatnak véghelyzetű karboxil-csoportokat. Alkalmazhatók laktonok – például  $\epsilon$ -kaprolakton – vagy hidroxikarbonsavak – például  $\omega$ -hidroxikapronsav – poliészterei is.

A találmány szerint alkalmazható, előnyösen két hidroxil-csoporttal rendelkező poliéterek előállíthatók például epoxidok – mint etilén-oxid, propilén-oxid, butilén-oxid, tetrahydrofuran, sztirol-oxid vagy epiklórhidrin – önmagukban – például bőr-trifluorid jelenlétében – történő polimerizációjával, vagy ezeknek az epoxidoknak – adott esetben keverékben vagy egymásután – a reakcióképes hidrogénatommal rendelkező kiindulási vegyületekkel – mint alkoholok és aminok, például víz, etilén-glikol, propilén-glikol-(1,3), propilén-glikol-(1,2), 4,4'-dihidroxidifenil-propán, anilin – való kapcsolódása révén.

Alkalmazható vinil-polimerizátumokkal módosított poliéterek is – melyek például sztirol és akrilnitril poliéterek jelenlétében végbemenő reakciója során keletkeznek – (3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, 1 152 536 számú német szövegségi köztársaságbeli szabadalmi leírás). A találmány szerinti eljárásban részben együtt alkalmazható poliéterek analóg módon – többfunkciós kiindulási anyagok, például ammónium-hidroxid, etanol-amin, etiléndiamin vagy szukroz önmagában ismert módon történő alkilezésével – állíthatók elő.

A poliéterek közül különösen a tioldiglikolok önmagukkal és/vagy egyéb glikolokkal, dikarbonsavakkal, formaldehiddel, aminokarbonsavakkal vagy aminoalkoholokkal előállított kondenzációs termékei alkalmazhatók. CO-komponensekként politio-keverékeket, politioéter-észtereket, politioéter-észter-amidokat alkalmazunk.

Poliacetálokként például glikolokból – mint dietilén-glikol, trietilén-glikol, 4,4'-di-*tert*-butil-difenil-dimetil-metán, hexándiol – és formaldehidből előállítható vegyületeket alkalmazunk. A találmány szerint alkalmazható poliacetálok ciklusos acetálok polimerizációjával is előállíthatók.

Hidroxil-csoportokkal rendelkező polikarbonátokként olyan önmagukban ismert vegyületek alkalmazhatók, melyek például diolokból – mint propándiol-(1,3), butándiol-(1,4) és/vagy hexándiol-(1,6), dietilén-glikol, trietilén-glikol, tetraetilén-glikol – diarilkarbonátokkal – mint difenil-karbonát vagy foszgen – állíthatók elő.

A poliészteramidok és poliamidok közé tartoznak például a többértékű telített vagy telítetlen karbon-savakból, illetve karbonsavanhidridekből és többértékű telített vagy telítetlen aminoalkoholokból, diaminokból, poliaminokból és ezek keverékeiből előállított, túlnyomórészt lineáris kondenzátumok. Alkalmazhatók uretán- vagy karbamid-csoportot már tartalmazó polihidroxiil-vegyületek is.

Alkalmazhatók kis molekulájú polioliok is – adott esetben a fenti polioliokkal együtt –, mint például etándiol, propándiol-(1,2), propándiol-(1,3), butándiol-(1,4), butándiol-(1,3), pentándiolok, hexándiolok, trimetilol-propán, hexántriol, glicerin és pentaeritrit.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható – fent említett – polizocianát- és hidroxil-vegyületeket például az alábbi irodalmi helyeken írják le: High Polymers, Vol. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology”, Saunderson-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, 32–42; 44–54 és Band II, 1964, 5–6, 198–199; Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl. Hanser-Verlag, München, 1966, 45–71.

3) Hidrofil-csoportokkal módosított előnyösen az izocianát-addíciós reakciók értelmében mono- és különösen difunkciós – például a fenti irodalmi helyeken a vizes poliuretán-diszperziók, illetve – oldatok előállításánál leírtaknak megfelelő – komponensek, azaz például ionos, illetve potenciálisan ionos csoportokkal rendelkező diizocianátok, diaminok vagy dihidroxil-vegyületek, illetve polietilén-oxid-egységekkel rendelkező diizocianátok vagy glikolok. Az előnyös hidrofil csoportokkal módosított vegyületek közé tartoznak különösen a 2 446 440 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerinti szulfonát-csoportokkal rendelkező alifás diolok, a 2 651 506 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerinti kationos vagy anionos beépíthető emulgeátorok, és a jelen leírásban is említett monofunkciós beépíthető poliéterek. Az NCO-előpolimerek előállításánál – a technika állása szerint önmagában ismert módon – a reakció-partnereket olyan mennyiségi arányban alkalmazzuk, hogy az izocianát-csoportoknak az NCO-reaktív – előnyösen hidroxil-csoportból származó – hidrogénatomokhoz viszonyított aránya 1,05–10, előnyösen 1,1–3 legyen.

A reakciópartnerek adagolásának sorrendje tetszés szerinti. Elkeverhetjük a hidroxil-vegyületeket, majd ehhez adhatjuk hozzá a poliizocianátot, vagy a poliizocianáthoz adhatjuk hozzá a hidroxil-vegyületek keverékét vagy az egyes hidroxil-vegyületeket egymás után.

Az NCO-előpolimerek előállítása előnyösen olvadási állapotban, 30–190 °C, előnyösen 50–120 °C hőmérsékleten történik. Az előpolimerek előállítása magától értetődően történhet szerves oldószer jelenlétében, bár a találmány szerinti eljárás fő előnye, hogy lehetőség szerint oldószermentes közegben dolgozunk. Megfelelő oldószeres – melyeket magas hőmérsékleten olvadó előpolimerek viszkozitásának csökkentése céljából a szilárd anyag mennyiségére vonatkoztatva legfeljebb 30 súly % mennyiségben adagolunk – például acetont, metil-etil-ketont, ecetsav-etil-észter, dimetil-formamid vagy ciklohexanont.

Az NCO-előpolimerek előállításánál a kiindulási

anyagok mennyiségi arányát általában előnyösen úgy választjuk meg, hogy az NCO-előpolimerek

a) átlagos NCO-csoport tartalma 1,8–2,2, előnyösen 2 legyen,

5 b) 100 g szilárdanyagra vonatkoztatva a kationos vagy anionos beépített csoportok mennyisége 0–100, előnyösen 0,1–100, különösen 0,5–50 milliekvivalens legyen,

10 c) az előpolimer összsúlyára vonatkoztatva a – valamely poliéter-szegmensben elhelyezkedő, oldalhelyezetű, véghelyezetű és/vagy a főláncba beépült – etilén-oxid-egységek mennyisége 0–30, előnyösen 0,5–30, különösen 1–20 súly % legyen,

d) átlagos molekulásúlya 500–10 000, előnyösen 800–4000 legyen.

Előnyös NCO-előpolimerek – mint már említettük – azok, melyek vagy a b) pont alatt felsorolt ionos csoportokat – azaz – COO<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> vagy =N<sup>+</sup>= – vagy a c) pont alatt említett nem-ionos csoportokat vagy mind ionos, mind nem-ionos csoportokat tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárásban az NCO-előpolimereken kívül olyan vegyületeket is alkalmazunk, melyekből a víz hidrolizáló hatása következtében hidrazin keletkezik. Ilyen vegyületek előállíthatók hidrazinból és karbonil-vegyületekből. A reakcióban a hidrazinból származó amino-csoportok és a karbonil-csoportok ekvivalensaránya 1:1 és 2:1 közötti. Ilyen vegyületek például azinok – azaz aldazinok vagy ketazinok – és hidrazonok – azaz aldehid-hidrazonok vagy keton-hidrazonok – vagy ezeknek a vegyületeknek a keverékei. Az azinokban, illetve hidrazonokban levő >C=N– csoport szobahőmérsékleten nedvesség jelenlétében nagy mértékben inert az izocianát-csoportokkal szemben, és csak víz jelenlétében – valószínűleg a hidrazinból származó amino-csoport felszabadulása révén – reagál az izocianát-csoportokkal.

Mivel a találmány szerinti eljárásban hidrazon is alkalmazható – látható –, nem szükséges, hogy a hidrazin minden amino-csoportja blokkolva legyen. Csak az a lényeges, hogy minden hidrazin-molekulában legalább egy amino-csoport blokkolt formában legyen jelen.

A ketazinok, aldazinok, keton-hidrazonok és aldehid-hidrazonok a technika állása szerint ismert módon, például Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band X/2, 1967, 89–112 szerint állíthatók elő.

A találmány szerint alkalmazható azinok és hidrazonok előállításához tetszés szerinti, legalább egy keton- illetve aldehid-csoporttal rendelkező, a reakció körülményei között egyébként inert szerves vegyületek alkalmasak. Előnyösen azonban alifás vagy cikloalifás aldehideket, illetve ketonokat alkalmazunk, melyek szénatomszáma alifás aldehidek vagy ketonok esetén 2–18, előnyösen 3–6, cikloalifás aldehidek vagy ketonok esetén 5–18, előnyösen 5–6. Ilyen aldehidek, illetve ketonok például az alábbiakat soroljuk fel: acetaldehid, propionaldehid, butiraldehid, i-butiraldehid, acetont, metil-etil-ketont, metil-i-butil-ketont, di-i-propil-ketont, ciklohexanont, ciklopentanont. Aromás aldehidek, illetve ketonok például az alábbiakat soroljuk fel: benzaldehid, acetofenont, benzofenont. Az aromás aldehidek,

illetve ketonok szintén megfelelőek, de kevésbé előnyösen alkalmazhatók a találmány szerinti eljárásban.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható előnyös azinok, illetve hidrazonok a (II), illetve a (III) általános képletű vegyületek – ahol a (II), illetve a (III) általános képletben

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  és  $R^4$  jelentése azonos vagy különböző, nevezetesen jelenthetnek hidrogénatomot, 1–17 szénatomos, előnyösen 1–5 szénatomos alifás szénhidrogén-csoportot, ahol is  $R^1$  és  $R^2$ , illetve  $R^3$  és  $R^4$  az alapváz szénatomjával együtt 5–18 szénatomos, előnyösen 5–6 szénatomos cikloalifás gyűrűt alkothat.

Az aldehid- és keton-származékok közül a keton-származékok előnyösek. Aldehid-származékok közül mindenképp először a legalább 4 szénatomos vegyületek alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárás kivitelezésénél az NCO-előpolimereket összekeverjük az említett azinokkal és hidrazonokkal. Az NCO-előpolimer és a legalább részben blokkolt hidrazin mennyiségi arányát úgy választjuk meg, hogy a következő ekvivalensarány álljon fenn: (az előpolimer NCO-csoportjai) : (hidrazinból származó szabad + blokkolt amino-csoportok) = 4:1 és 1:1,5 közötti, előnyösen 2:1 és 1:1,25 közötti, különösen 1,3:1 és 1:1,2 közötti. A két komponenst  $-20$  és  $100^\circ\text{C}$  közötti hőmérsékleten, előnyösen  $15-60^\circ\text{C}$  hőmérsékleten reagáltatjuk. Ha az alkalmazott NCO-előpolimerek magas hőmérsékleten olvadnak és ezért nem lehetséges az említett előnyös hőmérséklettartományban való összekeverés, úgy önmagától értetődően a viszkozitás csökkentése érdekében alkalmazhatunk szerves oldószert. Ilyen szerves oldószerek például: aceton, metil-etil-keton, etilacetát, dimetil-formamid vagy ciklohexanon. Ilyenkor azonban csak anyai oldószert alkalmazunk, mely az NCO-előpolimer jó elkeverhetőségéhez szükséges, és nem annyit – mint az eddig ismert eljárásokban alkalmaztak –, amennyi a lánchosszabbítási reakció után nyert poliuretán homogén feloldásához szükséges. Jelen esetben általában az előpolimer szilárdanyagára vonatkoztatott 30 súly% mennyiségű oldószert elegendő.

Amennyiben hidrazonokat alkalmazunk, úgy az NCO-előpolimerrel történő összekeverés során az NCO-csoportok és az amino-csoportok között végbemenő reakció következtében a reakcióelegy hőmérséklete emelkedhet, a viszkozitás növekedése ezzel szemben nem számottevő. Sokszor előnyös ezért, hogy az NCO-előpolimert csak röviddel a vízben való diszpergálás előtt keverjük össze a blokkolt hidrazinnal. A találmány szerinti eljárásban magától értetődően az azinok és/vagy hidrazonok mellett egyéb blokkolt lánchosszabbítószereket – például ketiminek vagy aldiminek – is alkalmazhatunk.

A találmány szerinti eljárás következő lépése a fentiek szerint készített keverék vízzel való elkeve-

rése és így a vizes oldat, illetve diszperzió előállítására, miközben ezzel egyidejűleg a blokkolt hidrazin hidrolízise is végbemegy. Ennél a lépésnél annyi vizet használunk, hogy az előállított oldat, illetve diszperzió szilárdanyag-tartalma lehetőség szerint nagy legyen. A találmány szerinti eljárással előnyösen 40–60% szilárdanyag-tartalmú oldatok, illetve diszperziók állíthatók elő. Az így előállított oldatok, illetve diszperziók további hígítása lehetséges. A vizet adagolhatjuk egyszerre vagy részletekben. Az előpolimerből és a blokkolt hidrazinból előállított keveréknek vízzel történő elkeverését úgy is végezhetjük, hogy a keveréket a vizes fázishoz adjuk. Előállíthatjuk a vizes oldatot, illetve diszperziót folyamatos eljárásban is megfelelő keverő aggregátokban, amikor először az előpolimert és blokkolt hidrazint összekeverjük, majd az így kapott keveréket vízzel keverjük össze. Az alkalmazott víz hőmérséklete  $0-90^\circ\text{C}$ , előnyösen  $15-60^\circ\text{C}$ .

Az így előállított diszperzió nagyon finom eloszlású, a részecskék mérete előnyösen 20–200 nm, lehetnek azonban nagyobb méretűek is.

Egy következő lépésben a találmány szerinti eljárással előállított diszperziók – magától értetődően – ismert módon tovább módosíthatók. Ha például az NCO-csoportoknak a hidrazinból származó (blokkolt) amino-csoportokhoz viszonyított ekvivalensaránya 1:1 és 1:1,5 közötti, úgy véghelyzetű szemikarbamid-csoportokkal rendelkező poliuretánnal való módosítás lehetséges. A módosításnál alkalmazható anyagok például az alábbiakat soroljuk fel: mono- vagy poliizocianátok – blokkolt formában is –, epoxid-csoport tartalmú vegyületek. A vizes poliuretán-karbamidok utólagos módosításával különböző tulajdonságú vegyületek állíthatók elő. Például sztearil-izocianáttal hidrofób poliuretánokat állíthatunk elő.

A találmány szerinti eljárásban a feloldott, illetve diszpergált részecskék molekulásúlyától és hidrofilitásától függően vizes poliuretánoldatokat, illetve – diszperziókat kapunk. A diszpergált, illetve oldott részecskék molekulásúlya és hidrofilitása a kiindulási anyagok – különösen az NCO-előpolimerek előállításánál alkalmazott kiindulási anyagok – minőségének és mennyiségének megfelelően a poliuretán-kémia ismert törvényszerűségei szerint beállítható. Ha például az NCO-előpolimer előállításánál az NCO-csoportok átlagos száma kevés – azaz 2 alatti –, úgy a poliaddíciós reakció – még mielőtt túl nagy molekulásúlyú termék keletkezne – letörik. A találmány szerinti eljárással előállított vizes poliuretán-oldatok, illetve diszperziók az ismert – szerves oldószerekben előállított – poliuretánokkal egyenértékűek. A belőlük előállított filmek mechanikai szilárdsága és hidrolízisállósága kiváló. A filmek a legkülönbözőbb felhasználási területeken alkalmazhatók.

Így például a találmány szerinti diszperziók, illetve oldatok különösen jól alkalmazhatók ragasztók és bevonatok céljára – a poliuretán minőségétől és felépítésétől függően – mind rugalmas, mind rugalmatlan anyagokon. A rugalmas anyagok között különösen előnyös alkalmazási területek a textilbevonatok, a bőrkikészítés, a papírbevonás és az üvegszálrétegek előállítására. Rugalmatlan anyagokon kemény és ellenálló bevonatok állíthatók elő – adott esetben formal-

dehid-, karbamid- vagy melamingyantákkal való utólagos térhálósítással –, melyeket például fa vagy fémek lakkozásánál alkalmaznak. A találmány szerinti diszperziók összekeverhetők poliakrilát-diszperziókkal és így alkalmazhatók a fent említett célokra.

Az alábbi példákban megadott százalékos értékek – amennyiben másként nem adjuk meg – súlyszázalékokat jelentenek.

## 1. példa

A bevitt anyagok:

- 1479 g adipinsav-dietilén-glikol-poliészter (molekulasúly: 2550)
- 200 g propándiol-1,2-ből előállított polipropilén-oxid-poliéter (molekulasúly: 1000)
- 85,5 g n-butanolból előállított, 15% propilén-oxidot és 85% etilén-oxidot tartalmazó poliéter (molekulasúly: 2145)
- 85,0 g 2-buténdiol-1,4-ből és nátrium-hidrogén-szulfidból előállított propoxilezett adduktum
- 9,3 g p-toluolszulfonsav-metil-észter
- 313,2 g diizocianáto-toluol (80% 2,4- és 20% 2,6-izomer keveréke)
- 71,7 g acetón-azin (bisz-i-propilidén-hidrazin)
- 3290 g ionmentes víz

Az eljárás kivitelezése:

A poliészter, a két poliéter és a biszulfid-adduktum 120°C hőmérsékleten vízmentesített keverékéhez hozzáadjuk a p-toluolszulfonsav-metil-észtert (a biszulfid-adduktumban jelenlevő alkálifém megkötése céljából), majd 60°C hőmérsékleten hozzáadjuk a diizocianáto-toluolt. A reakcióelegyet addig keverjük 80°C hőmérsékleten, míg az NCO-érték 3,1% lesz. A reakcióelegyet ezután hagyjuk 50°C hőmérsékletre lehűlni, majd a viszonylag viszkózus előpolimer-olvadékba bekeverjük az acetón-azint. Ennek hatására a hőmérséklet kissé leesik és a viszkozitás tovább nő. Ezután a reakcióelegyhez keverés közben hozzáadjuk a vizet és még 2 órán keresztül keverjük. A keletkezett diszperzió szilárdanyagtartalma 40%, Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 18 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat.

A diszperzió száradás után tiszta, lágy, rugalmas filmet képez. Alkalmos rugalmas anyagok bevonásánál tapadóréteggént. Poliuretán védőrétegek ragaszthatók az 1. példa szerinti diszperzióval és így lágy fogású, jó mosási és tisztíthatósági tulajdonságokkal rendelkező textilbevonatokat állíthatunk elő. Ennek megfelelően a diszperziók alkalmasak alapozásra bőrök készítésénél.

## 2. példa

Az előpolimert az 1. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 50°C hőmérsékletre történő lehűtés után hozzákeverünk 89,6 g metil-etil-ketazint és az 1. példában leírtakkal analóg módon diszpergáljuk. A kapott diszperzió hígfolyós és Tyndall jelenséget mutat.

6

## 3. példa

Az előpolimert az 1. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 50°C hőmérsékletre történő lehűtés után hozzákeverünk 89,6 g i-butil-aldazint és az 1. példában leírtakkal analóg módon diszpergáljuk. A kapott diszperzió hígfolyós és Tyndall jelenséget mutat.

## 10 4. példa

Az előpolimert az 1. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 50°C hőmérsékletre történő lehűtés után hozzákeverünk 30 perc alatt 46,1 g acetón-hidrazont. Ennek hatására a reakcióelegy hőmérséklete és viszkozitása kis mértékben megnő, a zselizálás veszélye azonban nem áll fenn.

A reakcióelegyet ezután az 1. példában leírtakkal analóg módon diszpergáljuk. A kapott diszperzió Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 17 másodperc, áteső fényben Tyndall jelenséget mutat. Száradás után kapott film tulajdonságai megegyeznek az 1. példa szerinti diszperzióból előállított film tulajdonságaival.

## 5. példa

A bevitt anyagok:

- 30 1710 g adipinsav-butándiol-poliészter (molekulasúly: 2250)
- 85,5 g n-butanolból előállított, 15% propilén-oxidot és 85% etilén-oxidot tartalmazó poliéter (molekulasúly: 2145)
- 35 93,5 g 2-buténdiol-1,4-ből és nátrium-hidrogén-szulfidból előállított propoxilezett adduktum (molekulasúly: 425)
- 600 g acetón
- 550 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metán
- 40 152,2 g acetón-azin
- 3700 g ionmentes víz

Az eljárás kivitelezése:

A poliészter, a poliéter és a biszulfid-adduktum 120°C hőmérsékleten vízmentesített keverékéhez a keletkező előpolimer viszkozitásának csökkentése céljából hozzáadjuk 600 g acetont. Ezt követően hozzáadjuk a reakcióelegyhez a 4,4'-diizocianáto-difenil-metánt és a reakcióelegyet 60°C hőmérsékleten addig keverjük, míg az NCO-érték a 3,3%-ot eléri. Az így kapott előpolimert lehűtjük 20°C hőmérsékletre. A reakcióelegyhez ezután hozzáadjuk az acetón-azint, amikoris nem megy végbe az azin és az izocianát-csoportok között a reakció. A reakcióelegyhez keverés közben hozzáadjuk a vizet és így előállítjuk a diszperziót. A kapott diszperzió acetón-tartalma mintegy 10%. Az acetont vákuumdesztillációval távolíthatjuk el és így a kapott diszperzió szilárdanyag-tartalma 40%, Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 14 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat.

A diszperzió alkalmas rugalmas anyagok, különösen textíliák bevonására.

Száradás után tiszta, szintelen, rugalmas filmet képez. A film mechanikai tulajdonságai és hidrolízis-

65

állósága jó, az eddig ismert – aromás izocianát alapú – poliuretánokhoz viszonyítva UV-sugárzással szembeni ellenállósága sokkal jobb és hevítés hatására (például 150 °C hőmérsékleten 10 percig) nem sárgul meg.

	Kiindulási érték	14 napig tartó hidrolízises vizsgálat után	400 óráig tartó xenonvizsgálat után
Szakítószilárdság (DIN 53504)	38,0 MPa	37,5 MPa	21,7 MPa
Szakadási nyúlás (DIN 53504)	520 %	440 %	250 %

400 órán át a xenon-vizsgálat szerinti megvilágítás után a visszamaradó szakítószilárdság az eredeti érték mintegy 57%-a.

#### 6. példa (összehasonlító példa)

A technika állása szerinti ismert, 2250 g adipinsav-butándiol-poliészterből (molekulasúly: 2550), 216 g bután-diol-1,4-ből és 850 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metánból előállított polimer dimetil-formamid (toluol elegyében készített 35%-os oldatából előállított film tulajdonságai az alábbiak:

	Kiindulási érték	14 napig tartó hidrolízises vizsgálat után	400 óráig tartó xenonvizsgálat után
Szakítószilárdság (DIN 53504)	44,8 MPa	44 MPa	4,0 MPa
Szakadási nyúlás (DIN 53504)	660 %	570 %	300 %

400 órán át a xenon-vizsgálat szerinti megvilágítás után a visszamaradó szakítószilárdság kevesebb, mint 10%-a az eredeti értéknek.

#### 7. példa

A bevitt anyagok:

- 558 g adipinsav-butándiol-poliészter (molekulasúly: 900)
- 42,5 g n-butanolból előállított, 15 % propilén-oxid és 85 % etilén-oxid tartalmú poliéter (molekulasúly: 2145)
- 29,8 g 2-buténdiol-1,4-ből és nátrium-hidrogén-szulfidból előállított propoxilezett adduktum (molekulasúly: 425)
- 300 g acetont
- 450 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metán
- 27 g butándiol-1,4
- 71,7 g aceton-azin
- 1690 g ionmentes víz

Az eljárás kivitelezése:

A poliészter, a poliéter és a biszulfid-adduktum 120 °C hőmérsékleten vízmentesített keverékéhez a képződő előpolimer viszkozitásának csökkentése céljából hozzáadunk 300 g acetont. A reakcióelegyhez

ezután hozzáadjuk a 4,4'-diizocianáto-difenil-metánt és addig keverjük 60 °C hőmérsékleten, míg az NCO-érték 6,7% lesz. Szintén 60 °C hőmérsékleten hozzáadjuk a reakcióelegyhez a butándiolt és a reakciót addig folytatjuk, míg az NCO-érték 4,8% lesz. Az így előállított előpolimert lehűtjük 20 °C hőmérsékletre. A reakcióelegyhez ezután hozzáadjuk az acetont-azint, amikor az azin és az izocianát-csoportok között nem megy végbe reakció. A reakcióelegyhez keverés közben hozzáöntjük a vizet és előállítjuk a diszperziót. A keletkező diszperzió acetontartalma mintegy 10%. Az acetont vákuumdesztillációval távolíthatjuk el és így 40% szilárdanyagtartalmú diszperziót kapunk. A diszperzió Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 15 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat.

A diszperzió alkalmas rugalmas anyagok bevonására. Száradás után tiszta, szintelen, rugalmas filmet képez. A film magas hőmérsékleten (például 150 °C hőmérsékleten 10 perc) sem sárgul. A polimer olvadáspontja magas (mintegy 220 °C), hidrolízisállósága jó és az eddig ismert – aromás izocianát alapú-poliuretánokhoz viszonyítva UV-sugárzással szemben ellenállóbb.

	Kiindulási érték	14 napig tartó hidrolízises vizsgálat után	400 óráig tartó xenonvizsgálat után
Szakítószilárdság (DIN 53504)	37,7 MPa	33,5 MPa	18,7 MPa
Szakadási nyúlás (DIN 53504)	310 %	260 %	160 %

400 órán át a xenon-vizsgálat szerinti megvilágítás után a visszamaradó szakítószilárdság az eredeti érték mintegy 54%-a.

#### 8. példa

A diszperziót a 7. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy csak 920 g vizet használunk. Az acetont ledesztillálása után a diszperzió szilárdanyagtartalma 55%. A diszperzió viszkozitása Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) 56 másodperc. A diszperzió Tyndall jelenséget mutat. 5 hónapon keresztül tárolásstabil.

#### 9. példa

Az előpolimert a 7. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 20 °C hőmérsékletre történő lehűtés után 30 perc alatt hozzácsepegtetünk 46,1 g acetont-hidrazont. Ennek hatására a hőmérséklet és a viszkozitás kissé megnő, anélkül azonban, hogy a zselizálás veszélye fennállna. Ezután a 7. példában leírtakkal analóg módon előállítjuk a diszperziót. Az acetont ledesztillálása után 40% szilárdanyagtartalmú diszperziót kapunk. A diszperzió viszkozitása Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) 21 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat. Száradás után kapott film tulajdonságai megegyeznek a 7. példa szerinti diszperzióból előállított film tulajdonságaival.

A leírtakkal azonos eredményeket kapunk benzaldehidből, acetaldehidből vagy metilizobutilketonból képzett azinok vagy hidrazonok alkalmazásával.

## 10. példa

Előpolimert állítunk elő a 7. példában megadottak szerint. A kapott előpolimert 20 °C-ra lehűtjük, majd hozzáadunk 58,8 g, 60,9% acetonazinnal és 39,1% acetonhidrazonból álló keveréket. Ennek során a reakcióelegy hőmérséklete enyhén emelkedik, de a viszkozitás lényeges emelkedését nem tapasztaljuk.

A reakcióelegyet ezután a 7. példában megadottak szerint diszpergáljuk. Az aceton ledesztillálása után stabil diszperzió marad vissza, amelynek szilárdanyag-tartalma 40%. A diszperzió Tyndall-jelenséget mutat, viszkozitása Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) 17 másodperc. Száradás után filmet képez, amelynek tulajdonságai a 7. példa szerinti termék tulajdonságaival azonosak. A leírtakkal azonos eredményeket kapunk ciklohexanonból, acetofenonból vagy benzofenonból képzett azinok és hidrazonok alkalmazásával.

## 11. példa (összehasonlító példa)

Az előpolimert a 7. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 20 °C hőmérsékletre történő lehűtés után hozzáadjuk hidrazinhidrát és aceton 1:2 molarányú keverékét. A reakcióelegyet ezután keverjük, amikor rövid idő elteltével exoterm reakció megy végbe és ennek során a reakcióelegy zavarossá válik és viszkozitása megnő. Mintegy 5–10 perc elteltével a termék teljesen zselizál. Ha a terméket a zselizálás befejezése előtt diszpergáljuk, úgy durvaszemcsés diszperziót kapunk. Az így kapott diszperzió nem mutat Tyndall jelenséget és állás közben szedimentál.

A példa alapján látható, hogy a találmány szerinti eljárás kivitelezésénél szükséges vízmentes azinok, illetve hidrazonok alkalmazása.

## 12. példa (összehasonlító példa)

Az előpolimert a 7. példában leírtakkal analóg módon állítjuk elő. 20 °C hőmérsékletre történő lehűtés után hozzáadunk 1400 g acetont, majd az így kapott reakcióelegyhez keverés közben hozzácepegtetünk 32 g hidrazinhidrátot. A kezdetben tiszta termék zavarossá válik és inhomogén lesz, de ennek ellenére jól keverhető. A diszpergálást a 8. példában leírtakkal analóg módon végezzük és az acetont vákuumban ledesztilláljuk. A kapott diszperzió durvaszemcsésű rövid idő alatt teljesen szedimentál.

A példa alapján látható, hogy a klasszikus „aceton-eljárással” nem állíthatók elő olyan poliuretán-polikarbamid diszperziók, melyek például nagy diizocianáto-difenil-metán-tartalmuk következtében acetonban oldhatatlanok és ezért a lánchosszabbítási reakcióban kiválnak. A találmány szerinti – azinok alkalmazásán alapuló – eljárás ezzel szemben lehetővé teszi ilyen diszperziók előállítását is (lásd 7. példa).

## 13. példa

A bevitt anyagok:

5	400 g ftálsav-etándiol-poliészter (molekulasúly: 2000)
10	1050 g ftálsav-adipinsav-etándiol-poliészter (molekulasúly: 1750)
	85,5 g n-butanolból előállított, 15% propilén-oxidot és 85% etilén-oxidot tartalmazó poliéter (molekulasúly: 2145)
	76,6 g 2-butándiol-1,4-ből és nátrium-hidrogén-szulfidból előállított propoxilezett adduktum (molekulasúly: 425)
15	500 g aceton
	550 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metán
	107,5 g aceton-azin
	3290 g ionmentes víz

Az eljárás kivitelezése:

20 A két poliészter, a poliéter és a biszulfid-adduktum 120 °C hőmérsékleten vízmentesített keverékéhez hozzáadunk 500 g acetont. Ezt követően hozzáadjuk a reakcióelegyhez a 4,4'-diizocianáto-difenil-metánt és keverés közben addig melegítjük 60 °C hőmérsékleten, míg az NCO-érték 3,8% lesz. A reakcióelegyet ezután lehűtjük 20 °C hőmérsékletre és bekeverjük az aceton-azint. A reakcióelegyhez keverés közben hozzáöntjük a vizet és így előállítjuk a diszperziót. A kapott diszperzió acetontartalma mintegy 8%. Az acetont vákuumdesztillációval eltávolíthatjuk és az így kapott diszperzió szilárdanyag-tartalma 40%.

25 A diszperzió Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 15 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat. Száradás után tiszta, szintelen filmet képez, alkalmas papír bevonására. Herbert-keményiség: 90 másodperc.

30 A filmek 10 percig 150 °C hőmérsékleten történő hevítés után nem sárgulnak.

## 14. példa

A bevitt anyagok:

45	306 g adipinsav-butándiol-poliészter (molekulasúly: 900)
	220 g biszfenol A-ból előállított polipropilén-oxid-poliéter (molekulasúly: 550)
	42,7 g n-butanolból előállított, 15% propilén-oxidot és 85% etilén-oxidot tartalmazó poliéter (molekulasúly: 2145)
50	42,5 g 2-butándiol-1,4-ből és nátrium-hidrogén-szulfidból előállított propoxilezett adduktum (molekulasúly: 425)
	300 g aceton
55	450 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metán
	13,4 g trimetilol-propán
	84,8 g aceton-azin
	1650 g ionmentes víz

Az eljárás kivitelezése:

60 A poliészter, a két poliéter és a biszulfid-adduktum 120 °C hőmérsékleten vízmentesített keverékéhez a keletkező előpolimer viszkozitásának csökkentése érdekében hozzáadunk 300 g vízmentes acetont. A reakcióelegyhez ezt követően hozzáadjuk a 4,4'-diio-



cianáto-difenil-metánt és addig keverjük 60 °C hőmérsékleten, míg az NCO-érték 5,8% lesz. Szintén 60 °C hőmérsékleten hozzáadjuk a kapott reakcióelegyhez a trimetilol-propánt és a reakciót addig folytatjuk, míg az NCO-tartalom 4,9% lesz. Az így kapott előpolimert lehűtjük 20 °C hőmérsékletre. Ezután hozzáadjuk az acetont, majd keverés közben hozzáöntjük a vizet és így előállítjuk a diszperziót. A kapott diszperzió acetontartalma mintegy 10%. Az acetont vákuumdesztillációval távolíthatjuk el és az így kapott diszperzió szilárdanyagtartalma 40%. A diszperzió Ford-tölcséren (4 mm-es nyílás) mért viszkozitása 18 másodperc. A diszperzió áteső fényben Tyndall jelenséget mutat. Száradás után tiszta, színtelen, kemény filmet képez. Alkalmazható levegőn száradó lakként faanyagoknál.

Bükkfából készült deszkát beeresztésként a fenti – 20% szilárdanyagtartalmúra hígított – diszperzióval kezelünk. A kezelt fát 5 percig 80 °C hőmérsékleten szárítjuk, majd a felületet szálirányban lecsiszoljuk és a hígítatlan diszperzióval kenjük be. Szárítás (2 órán keresztül szobahőmérsékleten) utáni tiszta, fényes, száraz lakkot kapunk, melyet az alábbiak szerint vizsgálunk:

1) Vízrel itatott vattacsomót 24 órán keresztül szobahőmérsékleten a fa felületén tartunk. A vattacsomó kiszáradását védősapka akadályozza meg. A vizsgálati idő letelte után nem tapasztalható a lakk lágyulása, zavarossá válása vagy egyéb, hidrolízisre jel-

lemző jelenség.

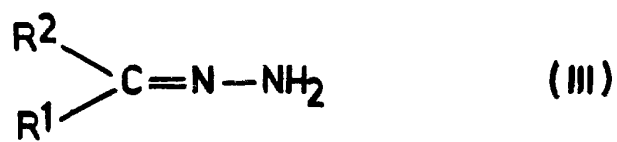
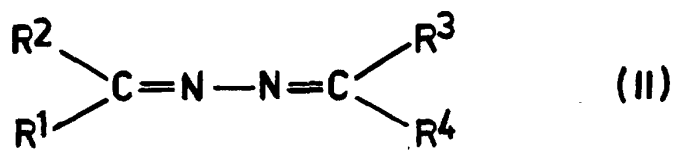
2) A fenti vizsgálatot 50%-os etilalkoholos oldattal megismételjük. 24 óra elteltével kismértékű zavarosodás tapasztalható a lakkrétegen. Ez a zavarosodás a vattacsomó eltávolítása után teljesen megszűnik, anélkül, hogy nyomok maradnának vissza, vagy a lakk lágyulna.

#### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás hidrofil csoportokkal módosított, legalább két szabad izocianát-csoporttal rendelkező emulgeátorokat is tartalmazó előpolimerekből, lánchoszszabbitszer alkalmazásával poliuretán vizes oldatának vagy diszperzióinak előállítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy az izocianát-csoportokkal rendelkező előpolimert víz jelenléte nélkül azinokkal és/vagy hidrazinokkal, majd a kapott keveréket ezt követően vízzel keverjük össze és a reakciópartnerek mennyiségi arányát úgy választjuk meg, hogy az izocianát-csoporttal rendelkező előpolimer minden izocianát-csoportjára 0,25–1,5 azinból vagy hidrazonból keletkező NH<sub>2</sub>-csoport essen.

A meghatalmazott:

(1 db rajz)



Nemzetközi osztályozás:  
NSZO<sub>3</sub>  
CO 8 G 18/10