



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.03.79 (P. 214096)

Pierwszeństwo: 15.03.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1983

Int. Cl.²

C08G 18/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania wodnych roztworów lub zawiesin poliuretanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych roztworów lub zawiesin poliuretanów służących do otrzymywania powłok malarskich, lakierów lub powlekania.

Sposób wytwarzania trwałych, wodnych zawiesin poliuretanopolimocznika polegający na wprowadzeniu hydrofilowych ośrodków (tak zwanych wewnętrznych emulgatorów) do wielkocząsteczkowego łańcucha polimeru jest znany (np. z opisów patentowych Republiki Federalnej Niemiec nr nr 1 184 946, 1 178 586, opisu patentowego RFN DAS nr 1 237 306, opisów patentowych RFN DOS nr nr 1 495 745, 1 595 602, 1 770 068, 2 019 324, oraz D. Dieterich et al., Angew. Chem. 82,53 (1970).

Należy przy tym rozróżniać sposoby polegające na stosowaniu rozpuszczalników organicznych przy syntezie poliuretanopolimoczników oraz bezrozpuszczalnikowe sposoby wytwarzania.

W pierwszych sposobach wielkocząsteczkowe poliuretany otrzymuje się przez poliaddycję w rozpuszczalniku organicznym, a więc w fazie jednorodnej przed ich zdyspergowaniem w wodzie.

Ponieważ stałe cząstki fazy rozproszonej są w znacznym stopniu jednorodne, otrzymane zawiesiny dają więc szczególnie wartościowe błony poliuretanowe odpowiadające np. wymaganiom jakościowym stawianym powłokom w przemyśle włókienniczym.

Ten szczególnie rozpowszechniony sposób, w którym stosuje się anionowe jak i kationowe i niejo-

2

nowe segmenty emulgatorów wymaga jednak kosztownej destylacji i rektyfikacji rozpuszczalnika organicznego co stanowi jego wadę. Proces odzysku pogarsza bowiem wydajność na jednostkę objętości roboczej i jednostkę czasu. Ponadto użyty w reakcji rozpuszczalnik organiczny zwiększa niebezpieczeństwo wybuchu i pożaru w zakładach produkcyjnych.

Dodatkową wadą tego sposobu jest również to, że poliuretano-polimoczniki o łańcuchu przedłużonym, a więc wielkocząsteczkowe, winny się dobrze rozpuszczać w rozpuszczalniku organicznym, np. acetonie, gdyż przed zdyspergowaniem w wodzie należy uzyskać jednorodny, możliwie stężony, a przy tym niezbyt lepki roztwór organiczny.

Warunku tego często nie spełniają polimery, które winny dawać szczególnie twarde, wysokotopliwe i odporne na rozpuszczalniki powłoki lakierowane, na przykład poliuretanopolimoczniki oparte na dwuizocyjanianach dwufenylometanu, zawierające dużo grup mocznikowych.

Znanym bezrozpuszczalnikowym sposobem wytwarzania zawiesin poliuretanu jest sposób tak zwanego dyspergowania w stopie, opis patentowy RFN DOS nr 1 770 069 lub opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 3 756 992, D. Dieterich i H. Reiff, Angew. makromol. Chem. 76, 85 (1972).

W sposobie tym oligouretan modyfikowany grupami jonowymi i zawierający końcowe acylowane grupy aminowe przeprowadza się za pomocą for-

maldehydu w odpowiedni oligouretan, zawierający metylolowe grupy końcowe związane z acylowanymi grupami aminowymi, który następnie przez działanie termiczne poddaje się reakcji przedłużania łańcucha w wyniku reakcji kondensacji końcowych reaktywnych grup metylolowych. Ta reakcja przedłużania łańcucha może zachodzić w obecności wody, a zatem powstaje bezpośrednio wodna zawiesina poliuretanu. Sposób ten nadaje się zwłaszcza do wytwarzania kationowo modyfikowanych poliuretanów lub wytwarzania poliuretanów zawierających anionowe grupy karboksylowe.

Konieczne w tym sposobie połączenie reakcji poliaddycji izocyjanianu z wymienioną reakcją przedłużania łańcucha poprzez zdolne do kondensacji grupy metylolowe związane z końcowymi grupami acylaminowymi w porównaniu ze znaną poliaddycją izocyjanianu według sposobu prepolymerowego, w którym prepolymer zawierający grupy izocyjanianowe przereagowuje się z klasycznymi środkami przedłużającymi łańcuch np. wodą lub dwuaminami, stanowi znaczne utrudnienie. Ten zwiększony nakład rekompensuje się w sposobie opisanym w opisie patentowym RFN DOS nr 1 770 068 tym, że po raz pierwszy udało się otrzymać zawiesziny poliuretanu bez pomocy specjalnych mieszalników, oraz emulgatorów i rozpuszczalników.

W opisie patentowym RFN DOS nr 2 446 440 opisany jest inny bezrozpuszczalnikowy sposób otrzymywania poliuretanów w wodnej zawieszynie. W sposobie tym prepolymer zawierający grupy sulfonowe i grupy -NCO poddaje się reakcji z dwufunkcyjnym związkami, reaktywnym w stosunku do grup NCO w procesie dyspergowania to jest po uprzednim rozpuszczeniu substancji przedłużającej łańcuch w wodzie stanowiącej dyspergator. Można również dodawać substancję przedłużającą łańcuch po zdyspergowaniu prepolymeru w wodzie.

Sposób ten charakteryzuje się tym, że rozbudowa do wielkocząsteczkowego poliuretanomocznika zachodzi w fazie dyspersyjnej to jest heterogenicznej. Substancja przedłużająca łańcuch, dwuamina i woda, znajduje się w fazie ciekłej i przenika dopiero po pewnym czasie do środka zdyspergowanej cząstki.

Wynika z tego, że substancja przedłużająca łańcuch, to jest dwuamina rozpuszczona w wodzie reaguje najpierw z zewnętrzną częścią zdyspergowanej cząstki.

Stężenie substancji przedłużającej łańcuch zmniejsza się stopniowo w kierunku środka cząstki. Według tego sposobu otrzymuje się zawiesziny w których cząstki stałe nie są jednorodne. Otrzymane poliuretanomoczniki w porównaniu z produktami otrzymanymi w środowisku jednorodnym odznaczają się mniejszą wytrzymałością mechaniczną i częściową zmniejszoną odpornością na hydrolizę.

Ponadto według tego sposobu praktycznie nie można otrzymać stężonych zawieszin o zawartości ponad 40% substancji stałej, ponieważ przy wyższym stężeniu substancji stałej poszczególne zdyspergowane cząstki łączą się w większe agregaty

przeważnie przez znajdującą się między nimi substancję przedłużającą łańcuch.

Prowadzi to do wysokiej lepkości, która uniemożliwia przeróbkę, a nawet następuje przejście zawieszin wodnych w stan pasty.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest uzyskanie sposobu bezrozpuszczalnikowego lub prowadzonego z małą ilością rozpuszczalnika umożliwiającego otrzymanie w fazie wodnej poliuretanów o polepszonych właściwościach, przy czym polepszenie winno polegać na tym, żeby wielkocząsteczkowe cząstki stałe zdyspergowane w ciekłym, wodnym środowisku otrzymać przez poliaddycję w fazie możliwie jednorodnej.

Niespodziewanie stwierdzono, że wysokojakościowe poliuretany w zawieszynie lub roztworze wodnym można otrzymać w sposób polegający na tym, że prepolymer z końcowymi grupami NCO, zawierające resztę nadającą hydrofilowość lub/i nie związany chemicznie emulgator, przed ich zdyspergowaniem w wodzie miesza się z substancją przedłużającą łańcuch w co najmniej częściowo blokowanej postaci, która pod wpływem hydrolytycznego działania wody tworzy hydrazynę i następnie tak otrzymaną mieszaninę miesza się z wodą.

Ponadto niespodziewanie otrzymuje się w tym sposobie poliuretany bardzo odporne na utlenienie i światło nawet w przypadku stosowania NCO-prepolymerów z aromatycznie związanymi grupami izocyjanianowymi.

Jako związki tworzące hydrazynę pod wpływem hydrolytycznego działania wody stosuje się niżej dokładnie opisane azyny i/lub hydrazony.

Odnosnie reakcji izocyjanianów z azynami, wiadomo tylko tyle, że w temperaturach powyżej 100°C tworzą addukty podobne do adduktów Dielsa-Adlera opis patentowy RFN DOS nr 1 044 405, również J. R. Bailey et al, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3397 (1929).

W sposobie według wynalazku reagenty reagują pod działaniem wody w takiej temperaturze, w której azyny bez dodatku wody są obojętne wobec izocyjanianów. Należy zatem przyjąć, że pod działaniem izocyjanianów zachodzi hydrolytyczne rozszczepienie grup hydrazonowych, które jest niespodziewane, gdyż normalnie azyny lub hydrazony hydrolyzują tylko w środowisku kwaśnym (E. C. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3397 (1929)).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych roztworów lub zawieszin poliuretanów przez reakcję prepolymerów, zawierających chemicznie wbudowane grupy hydrofilowe i/lub nie związane chemicznie emulgatory oraz co najmniej 2 wolne grupy izocyjanianowe, z środkami przedłużającymi łańcuch w fazie wodnej, charakteryzujący się tym, że prepolymer modyfikowany hydrofilowo i/lub zawierający nie związany chemicznie emulgator oraz grupy izocyjanianowe, miesza się w środowisku bezwodnym z azynami i/lub hydrazonami i następnie otrzymaną mieszaninę miesza się z wodą.

Służą one do otrzymywania powłok malarskich, lakierów lub do powlekania.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako produkty wyjściowe NCO-prepolymerów zawierających

jące co najmniej 2 końcowe grupy izocyjanianowe. Takie stosowane w sposobie NCO-prepolimery zawierają korzystnie jedną lub kilka hydrofilowych grup warunkujących ich rozpuszczalność lub dyspergowalność w wodzie.

W sposobie według wynalazku można również stosować hydrofobowe NCO-prepolimery jednak w celu nadania im rozpuszczalności lub dyspergowalności w wodzie należy stosować nie związane chemicznie emulgatory. Oczywiście przez dodatkowe wprowadzenie nie związanych chemicznie emulgatorów można zwiększyć hydrofilowość NCO-prepolimerów zawierających wbudowane grupy hydrofilowe.

Z powyższych danych wynika, że dokładna chemiczna budowa NCO-prepolimeru stosowanego w sposobie nie jest czynnikiem decydującym. Oznacza to, że przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku można stosować wszystkie NCO-prepolimery, które używa się do otrzymywania wodnych zawiesin lub roztworów poliuretanów. Ich otrzymywanie jest podane np. w opisach patentowych RFN DOS nr 1 495 745, 1 495 847, 2 446 440, 2 340 517, opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 479 310, opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 158 088 lub 1 076 688.

Wytwarzanie stosowanych korzystnie w sposobie według wynalazku NCO-prepolimerów z chemicznie wbudowanymi grupami hydrofilowymi prowadzi się według sposobów np. podanych w wymienionej literaturze.

Surowcami wyjściowymi do wytwarzania tych NCO-prepolimerów są:

1. dowolne organiczne polizocyjaniany, korzystnie dwuizocyjaniany o wzorze $Q(NCO)_2$, w którym Q oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy o 4—12 atomach węgla, cykloalifatyczny rodnik węglowodorowy o 6—15 atomach węgla, aromatyczny rodnik węglowodorowy o 6—15 atomach węgla, lub aryloalifatyczny rodnik węglowodorowy o 7—15 atomach węgla. Przykładami takich stosowanych korzystnie dwuizocyjanianów są: dwuizocyjanian czterometylenu, dwuizocyjanian sześciometylenu, dwuizocyjanian dodekametylenu, 1-4-dwuizocyjanian cykloheksenu, 1-izocyjanian-3,3,5-trójmetyloizocyjanatometylocykloheksenu, dwuizocyjanian izoforonu, 4,4'-dwuizocyjanian dwucykloheksylopropanu-2,2/, 1,4-dwuizocyjanian benzenu, 2,4-dwuizocyjanian toluenu, 2,6-dwuizocyjanian toluenu, 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylometanu, 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylopropanu-2,2/, dwuizocyjanian p-ksylilenu lub dwuizocyjanianu α , α' , α' -czterometylo-m- lub p-ksylilenu, oraz mieszaniny tych związków.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się dwuizocyjaniany aromatyczne, np. wyżej wymienione przykładowo.

W sposobie według wynalazku można oczywiście stosować znane polizocyjaniany o wyższej funkcyjności lub znane modyfikowane polizocyjaniany na przykład zawierające grupy karbodwuimido-we, alofanianowe, izocyjanurowe, uretanowe i/lub biuretowe.

2. Dowolne związki organiczne zawierające co

najmniej dwie grupy reaktywne w stosunku do grup izocyjanianowych zwłaszcza związki organiczne o ciężarze cząsteczkowym 62—10 000, korzystnie 100—6000, zawierające ogółem dwie grupy aminowe, tiolowe, karboksylowe i/lub hydroksylowe. Korzystnie stosuje się odpowiednie związki dwuhydroksylowe. Możliwe jest jednoczesne stosowanie w reakcji poliaddycji izocyjanianu trój-, wyżej funkcyjnych związków, w małych ilościach, celem uzyskania pewnego stopnia rozgałęzienia. W tym celu możliwe jest również wymienione jednoczesne stosowanie trój- lub wyżej funkcyjnych polizocyjanianów. Stosowanymi korzystnie związkami hydroksylowymi są znane w chemii poliuretanów hydroksypoliestry, hydroksypolietery, hydroksypolietery, hydroksypoliacetale, hydroksypoliwęglany i/lub hydroksypoliesteramidy. Poliestry zawierające grupy hydroksylowe są np. produktami reakcji wielowodorotlenowych, korzystnie dwuwodorotlenowych i ewentualnie dodatkowo trójwodorotlenowych alkoholi z wielofunkcyjnymi, korzystnie dwufunkcyjnymi kwasami karboksylowymi.

Zamiast wolnych kwasów polikarboksylowych można również stosować do wytwarzania poliestrów odpowiednie bezwodniki kwasów polikarboksylowych lub odpowiednie estry kwasów polikarboksylowych z niższymi alkoholami lub ich mieszaninami. Kwasy polikarboksylowe mogą być alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne i/lub heterocykliczne, ewentualnie podstawione atomem chlorowca i/lub nienasycone.

Przykładami takich kwasów są: kwas bursztynowy, adypinowy, korkowy, azelainowy, sebacynowy, ftalowy, izoftalowy, trójmetylowy, bezwodnik kwasu ftalowego bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego, bezwodnik kwasu sześciowodoroftalowego, bezwodnik kwasu czterochloroftalowego, bezwodnik kwasu endometylenoczworowodoroftalowego, bezwodnik kwasu glutarowego, kwas maleinowy, bezwodnik kwasu maleinowego, kwas fumarowy, dimery i trimery kwasów tłuszczowych np. kwasu olejowego, ewentualnie w mieszaninie z monomerycznymi kwasami tłuszczowymi, ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, bis-tereftalan glikolu.

Wielowodorotlenowymi alkoholami są: glikol etylenowy, glikol propylenowy-1,2/ i 1,3/, glikol butylenowy-1,4/, i 2,3/, heksandiol-1,6/, oktandiol-1,8/, glikol neopentylowy, cykloheksanodwumetanol-1,4-bis-hydroksymetylocykloheksan, 2-metylo-1,3-propandiol, gliceryna, trójmetylopropan, heksantriol-1,2,8/, butantriol-1,2,4/, trójmetyloetan, pentaerytryt, chinit, manit i sorbit, metyloglikozyd, ponadto glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, poliglikole etylenowe, glikol dwupropylenowy, poliglikole propylenowe, glikol dwubutylenowy i polikole butylenowe. Poliestry mogą zawierać w pewnej części końcowe grupy karboksylowe. Można również stosować poliestry z laktonów np. ϵ -kaprolaktonu lub kwasów hydroksykarboksylowych np. kwasu ω -hydroksykapronowego.

Stosowane w sposobie polietery zawierające korzystnie dwie grupy hydroksylowe są znane, można

je otrzymać np. przez polimeryzację epoksydów takich jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu, czterowodorofuran, tlenek styrenu i epichlorohydryna samych np. wobec BF_3 lub addycję tych epoksydów (ewentualnie w mieszaninie lub kolejno) do reagentów wyjściowych z reaktywnymi atomami wodoru takich jak alkohole i aminy, np. wody, glikolu etylenowego, glikolu propylenowego-1,3/ lub /1,2/, 4,4'-dwuhydroksydwufenylopropanu i aniliny.

Można również stosować polietera modyfikowane polimerami winylu, na przykład otrzymane przez polimeryzację styrenu, akrylonitrylu wobec polieterów (opisy patentowe St. Zjedn. Am. 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695 i opis patentowy RFN nr 1 152 536).

Częściowo ewentualnie stosowane wielofunkcyjne polietera otrzymuje się w sposób analogiczny przez znane alkoksylowanie wielofunkcyjnych reagentów wyjściowych np. amoniaku, etanoloaminy, etyleno-dwuaminy lub sacharozy.

Polioeterami są zwłaszcza produkty kondensacji tiodwuglikolu samego i/lub z innymi glikolami, kwasami dwukarboksylowymi, formaldehydem, kwasami aminokarboksylowymi lub aminoalkoholami. W zależności od komonomera są to kopolimery polioeterowe, polioeteroestry, polioeteroestramidy.

Jako poliacetale stosuje się np. związki otrzymane z glikoli np. glikolu dwuetylenowego, glikolu trójetylenowego, 4,4'-dwuetylenodwufenylo-dwumetyloetanu, heksandiolu i formaldehydu. Stosowane poliacetale można również wytworzyć przez polimeryzację cyklicznych acetalu. Stosowane poliwęglany zawierające grupy hydroksylowe można otrzymać np. przez reakcję dioli np. propandiolu-1,3/, butandiolu-1,4 i/lub heksandiolu-1,6, glikolu dwuetylenowego, glikolu trójetylenowego, glikolu czteroetylenowego z węglanami dwuarylowymi np. węglanem dwufenylowym lub fosgenem.

Do poliestroamidów i poliamidów zaliczają się głównie liniowe kondensaty otrzymane z wielofunkcyjnych, nasyconych i nienasyconych kwasów karboksylowych względnie ich bezwodników i wielofunkcyjnych nasyconych i nienasyconych aminoalkoholi, dwuamin, poliamin i ich mieszanin. Można stosować również związki polihydroksylowe zawierające już grupy uretanowe lub mocznikowe.

Można również stosować (dodatkowo) poliole takie jak etandiol, propandiol-1,2 i 1,3, butandiol-1,4, i 1,3 pentandiole, heksandiole, trójmetylopropan, heksantrirole, gliceryna i pentaarytryt.

Niektóre z wymienionych związków polizocyjanianowych i hydroksylowych stosowanych w sposobie według wynalazku są opisane w High Polymers, tom XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology; Saunders-Frisch, Interscience Publishers, Nowy Jork, Londyn, tom I, 1962, strony 32—42 i strony 44—54 i tom II, 1964, strony 5—6, 198—199 oraz Kunststoff-Handbuch, tom VII, Vieweg-Höschel, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. na stronach 45—71.

3. Jedno- i zwłaszcza dwufunkcyjne składniki syntezy zawierające chemicznie związane grupy hydrofilowe występujące w reakcji addycji izocy-

janianu opisane w podanej wyżej literaturze, odnośnie wytwarzania wodnych zawiesin lub roztworów poliuretanów opisanego rodzaju, na przykład dwuizocyjaniany, zawierające jonowe względnie potencjalnie jonowe grupy, dwuaminy, lub związki dwuhydroksylowe, względnie dwuizocyjaniany zawierające mery politlenku etylenu lub glikole. Do korzystnych hydrofilowo modyfikowanych składników syntezy należą również alifatyczne diole zawierające grupy sulfonowe według opisu patentowego RFN DOS nr 2 446 440, kationowe lub też anionowe zdolne do syntezy emulgatory według opisu patentowego RFN DOS nr 2 651 506 jak również opisane w tym zgłoszeniu jednofunkcyjne zdolne do syntezy polietera. Przy wytwarzaniu NCO-prepolimerów według znanych ze stanu techniki sposobów wprowadza się reagenty w takim stosunku ilościowym, przy którym stosunek grup izocyjanionowych do atomów wodoru korzystnie z grup hydroksylowych reagujących z NCO wynosi 1,05 do 10, korzystnie 1,1 do 3.

Kolejność wprowadzenia poszczególnych reagentów jest w znacznym stopniu dowolna. Można mieszać związki hydroksylowe i do tego wprowadzać polizocyjanian lub też do składnika polizocyjanianowego wprowadzać mieszaninę związków hydroksylowych lub kolejno poszczególne związki hydroksylowe.

Wytwarzanie NCO-prepolimerów prowadzi się korzystnie w stopie w temperaturze 30—190°C, korzystnie 50—120°C. Wytwarzanie prepolimerów można również prowadzić w środowisku rozpuszczalników organicznych, chociaż główną zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość wyeliminowania tego rodzaju rozpuszczalników. Odpowiednimi rozpuszczalnikami stosowanymi w ilości do 30% wagowych w stosunku do substancji stałej służącymi np. do zmniejszenia lepkości szczególnie wysokotopliwych prepolimerów mogłyby być np. aceton, metyloetyloketon, octan etylu, dwumetyloformamid lub cykloheksanon.

Rodzaj i stosunki wagowe produktów wyjściowych stosowanych do wytwarzania NCO-prepolimerów dobiera się korzystnie tak by a) średnia NCO-funkcyjność wynosiła 1,8—2,2, korzystnie 2, b) zawartość kationowych lub anionowych wbudowanych grup wynosiła 0—100, korzystnie 0,1—100, a zwłaszcza 0,5—50 milirównoważnika na 100 g substancji stałej, c) zawartość merów tlenku etylenu w segmencie polieterowym wbudowanych w łańcuchu bocznym, jako grupy końcowe lub w łańcuchu głównym wynosiła 0,30, korzystnie 0,5—30, zwłaszcza 1—20% wagowych w stosunku do ogólnej wagi prepolimeru i d) średni ciężar cząsteczkowy wynosił 500—10 000, korzystnie 800—4000.

Do korzystnych NCO-prepolimerów należą, jak już podano takie, które mają albo grupy jonowe wymienione pod b) to jest zwłaszcza grupy $-\text{COO}-$, $-\text{SO}_3-$ lub $=\text{N}^{\pm}$ albo niejonowe wymienione pod c) albo zarówno grupy jonowe jak i niejonowe wymienionego rodzaju. Można jednak stosować w sposobie według wynalazku NCO-prepolimery przy których wytwarzaniu nie stosuje się żadnych hydrofilowych składników syntezy wymienionych pod 3, w których zawartość grup wy-

mienionych pod b) względnie c) wynosi zatem 0. W przypadku stosowania tego rodzaju prepolimerów, które poza tym wykazują właściwości podane pod a) i d) konieczne jest dodawanie emulgatorów zewnętrznych przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku. Odpowiednie tego rodzaju emulgatory są opisane np. przez R. Heuscha w „Emulsionen”, Ullmann, tom 10, strony 449—473, Weinheim 1975.

Przydatne są zarówno emulgatory jonowe takie jak sole metali alkalicznych i sole amonowe długocząsteczkowych kwasów tłuszczowych lub długocząsteczkowe kwasy aryloalkilo-sulfonowe jak i emulgatory niejonowe takie jak etoksylované alkilobenzeny o średnim ciężarze cząsteczkowym 500—10 000.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku takie zewnętrzne emulgatory miesza się dokładnie z NCO-prepolimerami. Stosuje się je na ogół w ilości 1—30, korzystnie 5—20% wagowych w stosunku do wagi NCO-prepolimeru. W przypadku stosowania hydrofilowo modyfikowanych NCO-prepolimerów można też zwiększyć dodatkowo ich hydrofilowość przez wprowadzenie podanego rodzaju zewnętrznych emulgatorów, chociaż nie jest to na ogół konieczne.

Oprócz NCO-prepolimerów stosuje się w sposobie według wynalazku związki, które pod wpływem hydrolitycznym wody tworzą hydrazynę. Tymi związkami są produkty reakcji hydrazyny ze związkami karbonyłowymi o stosunku równoważnikowym między grupami hydrazynowymi NH_2 i grupami karbonyłowymi wynoszącym 1:1 do 2:1. Związkami tymi są azyzy to jest aldazyzy względnie ketazyzy lub hydrazyony to jest aldehydohydrazyony lub ketohydrazyony lub dowolne mieszaniny tych związków.

Grupa $>\text{C}=\text{N}$ — obecna w azyzach względnie hydrazonach jest w znacznym stopniu obojętna w temperaturze pokojowej bez dostępu wilgoci w stosunku do grup izocyjanianowych, dopiero po dopływie wody prawdopodobnie wskutek wewnętrznego uwolnienia grup hydrazynowych $-\text{NH}_2-$ reaguje z grupami izocyjanianowymi.

Z faktu, że w sposobie według wynalazku można stosować również hydrazyony wynika, że do jego przeprowadzania nie jest konieczne by wszystkie grupy hydrazynowe $-\text{NH}_2-$ były blokowane. Istotne jest tylko, by w każdej cząsteczce hydrazyny co najmniej jedna grupa NH_2 występowała w postaci blokowanej.

Wytwarzanie ketazyzy, aldazyzy, ketonohydrazonów i aldehydohydrazonów jest znane ze stanu techniki, na przykład opisano w Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tom IX, 1967, strony 89—112.

Do wytwarzania stosowanych w sposobie według wynalazku azyzy i hydrazonów stosuje się dowolne związki organiczne zawierające co najmniej jedną grupę ketonową względnie aldehydową, ponadto obojętne w warunkach reakcji. Korzystnie stosuje się alifatyczne lub cykloalifatyczne aldehydy lub ketony zawierające na ogół 2—18 atomów węgla, przy czym alifatyczne zawierają 5—18

korzystnie 3—6 atomów węgla, cykloalifatyczne 5—6 atomów węgla.

Przykładami odpowiednich aldehydów względnie ketonów są: aldehyd octowy, aldehyd propionowy, aldehyd masłowy, aldehyd izomasłowy, aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, dwuizopropylketon, cykloheksanon lub cyklopentanon. Stosuje się również mniej korzystne aromatyczne aldehydy względnie ketony takie jak benzaldehyd, acetofenon lub benzofenon.

Korzystne azyzy względnie hydrazyony stosowane w sposobie według wynalazku przedstawiają wzory 1 i 2, w których R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają takie same lub różne podstawniki, które stanowią atomy wodoru, alifatyczne rodniki węglowodorowe zawierające do 17, korzystnie 1—5 atomów węgla, przy czym podstawniki R^1 i R^2 względnie R^3 i R^4 razem z łączącymi je atomem węgla mogą tworzyć cykloalifatyczny pierścień zawierający 5—18, korzystnie 5—6 atomów węgla.

Odpowiednie pochodne ketonowe są korzystniejsze od pochodnych aldehydowych. W przypadku stosowania pochodnych aldehydowych, korzystnie wprowadza się takie pochodne na podstawie aldehydów zawierających co najmniej 4 atomy węgla.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku miesza się ewentualnie zawierające zewnętrzny emulgator NCO-prepolimery z wymienionymi azyzami i/lub hydrazonami.

Stosunek wagowy między NCO-prepolimerem i co najmniej częściowo blokowaną hydrazyną dobiera się na ogół tak, by stosunek równoważnikowy grup NCO w prepolimerze do wolnych i blokowanych grup hydrazynowych NH_2 wynosił między 4:1 i 1:1,5, korzystnie 2:1 i 1:1,25, a zwłaszcza 1,3:1 i 1:1,2. Zmieszanie obu reagentów prowadzi się w temperaturze od -20°C do 100°C , korzystnie $15-60^\circ\text{C}$. W przypadku gdy NCO-prepolimery są bardzo wysokotopliwe i uniemożliwiają mieszanie w korzystnym zakresie temperatur można oczywiście dodać do celu obniżenia lepkości rozpuszczalnik organiczny, np. aceton, metyloetyloketon, octan etylu, dwumetyloformamid lub cykloheksanon. Należy przy tym wprowadzić taką ilość rozpuszczalnika, która jest potrzebna do uzyskania wystarczającej mieszalności, a nie tak jak w znanych sposobach do jednorodnego rozpuszczenia poliuretanu o przedłużonym łańcuchu. Na ogół wystarczy do 30% wagowych rozpuszczalnika w stosunku do substancji stałej prepolimeru.

W przypadku stosowania hydrazonów, po zmieszaniu prepolimeru, może zachodzić reakcja między grupami NCO i grupami NH_2 , która może powodować podwyższenie temperatury lecz bez znacniejszego wzrostu lepkości. Często jest zatem korzystnie mieszać NCO-prepolimer, dopiero na krótko przed zdyspergowaniem w wodzie, z blokowaną hydrazyną. W sposobie według wynalazku można też stosować oprócz azyzy i/lub hydrazonów inne blokowane substancje przedłużające łańcuch np. ketoiminy i aldiminy.

Następna operacja w sposobie według wynalazku polega na zmieszaniu mieszaniny z wodą w celu otrzymania wodnych roztworów względnie zawiesin i jednoczesnej hydrolizy blokowanej hydraz-

zynny. W operacji tej stosuje się ilość wody umożliwiająca otrzymanie roztworu względnie zawiesiny o możliwie wysokiej zawartości substancji stałej. Korzystnie otrzymuje się roztwory względnie zawiesiny o zawartości 40—60% substancji stałej. Dalsze rozcieńczenie wodą jest oczywiście możliwe. Wodę wprowadza się w jednej porcji lub ewentualnie stopniowo. Zmieszanie mieszaniny prepolimeru i blokowanej hydrazyny z wodą prowadzi się albo przez wprowadzenie mieszaniny do fazy wodnej, albo w procesie ciągłym przez zmieszanie w odpowiednich urządzeniach mieszających najpierw prepolimeru i blokowanej hydrazyny i następnie wody. Stosuje się wodę o temperaturze 0—90°C, korzystnie 15—60°C.

Otrzymane zawiesiny są drobnoziarniste, cząstki mają korzystnie średnicę 20—200 nm, chociaż mogą być również większe.

W ostatniej operacji otrzymane sposobem według wynalazku zawiesiny można oczywiście modyfikować dalej w znany sposób. W przypadku gdy np. stosunek równoważnikowy grup NCO do (blokowanych) grup hydrazynowych NH_2 zawiera się w granicach 1:1 do 1:1,5 możliwe jest modyfikowanie poliuretanu z końcowymi grupami semikarbazydowymi. Jako środki modyfikujące można stosować np. mono- i poliizocyjaniiny, które mogą istnieć w postaci związanej i związku chemiczne zawierające grupy epoksydowe. Przez dodatkowe modyfikowanie wodnych poliuretanomoczników można uzyskać żądane właściwości na przykład hydrofobizację przez reakcję izocyjanianem stearylu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się albo roztwory albo zawiesiny poliuretanu w wodzie co zależy przede wszystkim od ciężaru cząsteczkowego i hydrofilowości rozpuszczonych względnie zdyspergowanych cząsteczek, które wielkości z kolei zależą od doboru produktów wyjściowych i ich stosunków ilościowych, zwłaszcza w etapie otrzymywania NCO-prepolimerów według znanych z chemii uretanów sposobów. Na przykład stosowanie NCO-prepolimerów o nieznacznej, poniżej 2, średniej funkcyjności prowadzi do przerwania reakcji poliaddycji przed osiągnięciem wysokich ciężarów cząsteczkowych.

Otrzymane sposobem według wynalazku, znajdujące się w wodnych zawiesinach względnie roztworach poliuretany, są pod względem jakościowym równorzędne znanym poliuretanom wytworzonym w rozpuszczalnikach organicznych. Otrzymane z nich błony mają doskonałą wytrzymałość mechaniczną i odporność na hydralizę i znajdują różnorodne zastosowanie. Otrzymane sposobem według wynalazku zawiesiny względnie roztwory stosuje się zwłaszcza do otrzymywania środków klejących i pokryć, przy czym w zależności od rodzaju i budowy poliuretanu pokrywa się podłoża zarówno trwale jak i giętkie. Szczególnie korzystnymi zastosowaniami w dziedzinie materiałów giętkich jest powlekanie materiałów włókienniczych, skóry i papieru oraz jako warstw włókien szklanych.

W pokrywaniu niegiętkich podłoży otrzymuje się twarde i odporne pokrycia na przykład służące jako lakiery do drewna i metali, ewentualnie

po dodatkowym usieciowaniu za pomocą żywic formaldehydowych, mocznikowych i melaminowych. Ponadto otrzymane sposobem według wynalazku zawiesiny można mieszać z wodnymi zawiesinami poliakrylanu i stosować w wyżej podanych dziedzinach.

W niżej podanych przykładach podane procenty oznaczają procenty wagowe jeśli nie podano inaczej.

Przykład I. Wsad: 1479 g poliestru otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego (ciężar cząsteczkowy 2550); 200 g polieteru który stanowi politlenek propylenu na bazie propandiolu-1,2/ (ciężar cząsteczkowy 1000); 85,8 g polieteru z 15% tlenu propylenu i 85% tlenu etylenu, na bazie n-butanolu (ciężar cząsteczkowy 2145); 85,0 g propoksylowanego adduktu z 2-buten-diolu-1,4 i NaHSO_3 (ciężar cząsteczkowy 425); 9,3 g estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego; 313,2 g dwuizocyjanianu toluenu (mieszanka 80% 2,4-izomeru i 20% 2,6-izomeru); 71,7 g acetonoozyny (bis-izopropylidenuhydrazyna); 3290 g odjonizowanej wody.

Przeprowadzanie sposobu.

Do odwodnionej w temperaturze 120°C mieszaniny poliestru, obu polieterów i adduktu wodorosiarczynowego dodaje się ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego (do związania alkaliów ewentualnie znajdujących się w addukcie siarczynowym); następnie wprowadza się w temperaturze 60°C dwuizocyjanotoluen. Miesza się w temperaturze 80°C do osiągnięcia wartości NCO wynoszącej 3,1%. Następnie chłodzi się do temperatury 50°C i do umiarkowanie lepkiego stopu prepolimeru wprowadza się, mieszając, acetonoozynę, przy czym temperatura nieco obniża się jak również lepkość. Dobrze mieszając doprowadza się wodę i miesza się jeszcze przez 2 godziny. Otrzymana zawiesina ma zawartość substancji czynnej 40% i lepkość 18 sekund mierzoną sposobem Forda (dysza 4 mm). Zawiesina wykazuje zjawisko Tyndalla w przechodzącym świetle.

Zawiesina wysycha dając przejrzyste, miękkie, elastyczne błony. Nadaje się jako warstewka przyczepna przy powlekaniiu giętkich podłoży. Sklejanie poliuretanowych pokryć zawiesiną otrzymaną według przykładu I daje powłoki tekstylne o miękkim chwycie i bardzo dobrej odporności na pranie i czyszczenie. Ponadto zawiesinę stosuje się do gruntowania w procesie obróbki skóry.

Przykład II. Otrzymuje się prepolimer według przykładu I i po ochłodzeniu do temperatury 50°C doprowadza się, mieszając, 89,6 g metyloetyloketazyny i dysperguje się w sposób podany w przykładzie I. Otrzymana zawiesina jest płynna i wykazuje zjawisko Tyndalla.

Przykład III. Otrzymuje się prepolimer według przykładu I. Po ochłodzeniu do temperatury 50°C wprowadza się, mieszając, 89,6 g izobutyloaldazyny i dysperguje się w sposób podany w przykładzie I. Otrzymana zawiesina jest płynna i wykazuje zjawisko Tyndalla.

Przykład IV. Otrzymuje się prepolimer według przykładu I. Po ochłodzeniu do temperatury

50°C wkrapla się w ciągu 30 minut 46,1 g acetonohydrazonu, przy czym temperatura i lepkość nieznacznie wzrastają, nie powstaje jednak niebezpieczeństwo żelowania. Następnie dysperguje się w sposób podany w przykładzie I. Otrzymana zawiesina ma lepkość 17 sekund mierzona aparatem Forda (dysza 4 mm) i wykazuje zjawisko Tyndalla w przechodzącym świetle. Zawiesina po wyschnięciu daje błony pod względem właściwości odpowiadające produktowi z przykładu I.

Przykład V. Wsad: 1710 g poliestru otrzymanego z kwasu adypinowego i butandiolu (ciężar cząsteczkowy 2250); 85,5 g polieteru z 15% tlenku propylenu i 85% tlenku etylenu, na bazie n-butanolu (ciężar cząsteczkowy 2145); 93,5 g propoksylowanego adduktu 2-butendiolu-1,4 z NaHSO₂ (ciężar cząsteczkowy 425); 600 g acetonu; 550 g 4,4'-dwuizocyjanotodwufenylometanu; 425,5 g acetonozyny; 3700 g odjonizowanej wody.

Przeprowadzanie sposobu.

Do odwodnionej w temperaturze 120°C mieszaniny poliestru, polieteru i adduktu kwaśnego siarczynu dodaje się w celu zmniejszenia lepkości tworzącego się prepolimeru 600 g bezwodnego acetonu. Następnie wprowadza się 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylometanu i miesza się w temperaturze 60°C do osiągnięcia wskaźnika NCO wynoszącego 3,3%. Otrzymany prepolimer chłodzi się do temperatury 20°C. Wprowadza się acetonozynę, przy czym nie obserwuje się reakcji między azyną i grupami izocyjanianowymi, po czym dobrze mieszając dysperguje się wprowadzając wodę. Otrzymana zawiesina zawiera około 10% acetonu. Po usunięciu acetonu pod zmniejszonym ciśnieniem zawiesina ma zawartość substancji stałej wynoszącej 40%.

Lepkość mierzona aparatem Forda (dysza 4 mm) wynosi 14 sekund. Zawiesina wykazuje zjawisko Tyndalla w przechodzącym świetle. Dyspersję stosuje się jako warstwę powierzchniową do powlekania giętkich podłoży, zwłaszcza powlekania materiałów włókienniczych. Wysycha ona tworząc przezroczyste, bezbarwne, elastyczne błony o dobrych właściwościach mechanicznych, dobrej odporności na hydrolizę i wyraźnie lepszej odporności na promieniowanie ultrafioletowe niż znane poliuretany na podstawie aromatycznych izocyjanianów, ponadto błony nie żółkną przy ogrzewaniu (np. 10 minut, 150°C).

	Wartość początkowa	Po 14 dniach Test hydrolizy	Po 400 godzinach Xenotest
Wytrzymałość na rozciąganie (DIN 5304)	380,0 MPa	37,5 MPa	21,7 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu (DIN 5304)	520%	440%	250%

Wytrzymałość na rozciąganie po naświetlaniu 400 godzin w Xenoteście wynosi około 57% wartości początkowej.

Przykład VI. (Przykład porównawczy)

Wytworzony według stanu techniki w 35%-owym roztworze dwumetyloformamid (toluen poliuretan z 2250 g poliestru kwasu adypinowego i butandiolu (ciężar cząsteczkowy 2250), 216 g butandiolu — 1,4 i 850 g 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu daje błony o następujących właściwościach.

	Wartość początkowa	Po 14 dniach Test hydrolizy	Po 400 godzinach Xenotest
Wytrzymałość na rozciąganie (DIN 53504)	44,8 MPa	44,0 MPa	4,0 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu (DIN 53504)	660%	570%	300%

Wytrzymałość resztkowa błony po naświetlaniu 400 h w Xenoteście wynosi poniżej 10% wartości początkowej.

Przykład VII. Wsad: 558 g poliestru kwas adypinowy-butandiol (ciężar cząsteczkowy 900); 42,5 g polieteru z 15% tlenku propylenu i 85% tlenku etylenu zapoczątkowanego na n-butanolu (ciężar cząsteczkowy 2145); 28,8 g propoksylowanego adduktu z 2-butendiolu-1,4 i NHSO₂ (ciężar cząsteczkowy 425); 300 g acetonu, 450 g 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu i 27 g butandiolu-1,4; 71,7 g acetonozyny; 1690 g odjonizowanej wody.

Przeprowadzenie sposobu:

Do odwodnionej w temperaturze 120°C mieszaniny poliestru, polieteru i adduktu wodorosiarczynowego dodaje się 300 g bezwodnego acetonu w celu obniżenia lepkości tworzącego się prepolimeru. Następnie dodaje się 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu i miesza się w temperaturze 60°C do osiągnięcia wartości NCO wynoszącej 6,7%. Po dodaniu butandiolu, miesza się mieszaninę w tej samej temperaturze do wartości NCO 4,8%. Otrzymany prepolimer chłodzi się do temperatury 20°C, następnie dodaje acetonozynę, przy czym nie obserwuje się reakcji między azyną i grupami izocyjanianowymi. Dobrze mieszając dysperguje się przez dodawanie wody. Powstała zawiesina ma zawartość acetonu wynoszącą około 10%. Aceton oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym zawiesina zawiera 40% substancji stałej. Lepkość w aparacie Forda (dysza 4 mm) wynosi 15 sekund. Zawiesina w świetle przechodzącym wykazuje zjawisko Tyndalla. Zawiesinę stosuje się do powlekania giętkich podłoży. Wysycha ona dając klarowne, bezbarwne, elastyczne błony, które nie żółkną również w temperaturze podwyższonej (np. 150°C, 10 minut). Polimer wykazuje wysoką temperaturę topnienia (około 220°C), dobrą odporność na hydrolizę i wyraźnie lepszą odporność na

naświetlenie ultrafioletem niż znane poliuretany na osnowie aromatycznych izocyjanianów.

	Wartość początkowa	Po 14 dniach Test hydrolyzy	Po 400 godzinach Xenotest
Wytrzymałość na rozciąganie (DIN 53504)	34,7 MPa	33,5 MPa	18,7 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu (DIN 53504)	310%	260%	160%

Resztkowa wytrzymałość po naświetleniu przez 400 godzin w Xenoteście wynosi około 54% wartości początkowej.

Przykład VIII. Otrzymuje się zawiesinę według przykładu VII stosując tylko 920 g wody. Po oddestylowaniu acetonu otrzymuje się zawartość substancji stałej 55%. Zawiesina wykazuje lepkość 56 sekund w aparacie Forda (dysze 4 mm) i wyraźne zjawisko Tyndalla. Zachowuje trwałość w czasie miesięcznego magazynowania.

Przykład IX. Wytwarza się prepolimer według przykładu VII. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C wkrapla się w ciągu 30 minut 46,1 g acetonohydrazonu, przy czym temperatura i lepkość wzrastają nieznacznie i nie powstaje niebezpieczeństwo żelowania. Następnie dysperguje się według przykładu VII. Po oddestylowaniu acetonu uzyskuje się zawartość substancji stałej 40%. Lepkość w aparacie Forda (dysza 4 mm) wynosi 21 sekund. Zawiesina wykazuje zjawisko Tyndalla w świetle przechodzącym.

Wysycha tworząc błony odpowiadające pod względem właściwości produktów z przykładu VII.

Przykład X. (Przykład porównawczy). Otrzymuje się prepolimer według przykładu VII. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C dodaje się 125 g mieszaniny wodzianu hydrazyny i acetonu w stosunku molowym 1:2. Początkowo mieszanina jest klarowna po krótkim czasie jednak następuje reakcja egzotermiczna, związana ze zmętnieniem i wzrostem lepkości. Po około 5–10 minutach produkt jest całkowicie żelowany. Po zdyspergowaniu w wodzie przed wystąpieniem żelowania otrzymuje się gruboziarnistą zawiesinę bez zjawiska Tyndalla, która sedymentuje zostawiona w spokoju.

Przykład wykazuje, że do przeprowadzenia sposobu według wynalazku konieczne jest dodawanie bezwodnych azyn lub hydrazonów.

Przykład XI. (Przykład porównawczy). Otrzymuje się prepolimer według przykładu VII. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C dodaje się 1400 g acetonu i następnie do dobrze mieszanego roztworu wkrapla się 32 g wodzianu hydrazyny. Produkt początkowo klarowny stopniowo mętnieje i traci jednorodność, jednak można go mieszać. Dysperguje się wodą jak podano w przykładzie VIII i oddestylowuje się aceton pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymana zawiesina jest drobnoziarnista i sedymentuje po krótkim czasie całkowicie.

Przykład wykazuje, że stosując klasyczny sposób acetonowy nie można otrzymać zawiesin takich poliuretanomoczników, które ze względu na wysoką zawartość dwuizocyjanianu dwufenylometanu są nierozpuszczalne w acetonie i zatem wytrącają się przy przedłużaniu łańcucha. Sposób według wynalazku oparty na stosowaniu azyn umożliwia otrzymywanie takich zawiesin (przykład VII).

Przykład XII. Osad: 400 g poliestru kwas ftalowy-etandiol (ciężar cząsteczkowy 2000); 1050 g poliestru kwas ftalowy-kwas adypinowy-etandiol (ciężar cząsteczkowy 1750); 85,5 g polieteru z 15% tlenku propylenu i 85% tlenku etylenu, zapoczątkowanego na n-butanolu (ciężar cząsteczkowy 2145); 76,6 g propoksylowanego adduktu z 2-n-butandiolu-1,4 i NHSO_3 (ciężar cząsteczkowy 485); 500 g acetonu; 550 g 4,4'-dwiizocyjanu dwufenylometanu; 107,5 g acetonozyny; 3290 g wody odjonizowanej.

Przeprowadzenie sposobu.

Odwodnioną w temperaturze 120°C mieszaninę obu poliestrów, polieteru i adduktu wodorosiarczynowego rozcieńcza się w 500 g bezwodnego acetonu. Następnie dodaje się 4,4'-dwiizocyjanu dwufenylometanu i mieszając ogrzewa się do temperatury 60°C do osiągnięcia wartości NCO 3,8%. Chłodzi się do temperatury 20°C i wprowadza się, mieszając, acetonozynę. Dobrze mieszając dysperguje się przez wprowadzenie wody. Otrzymana zawiesina zawiera około 8% acetonu, a po oddestylowaniu acetonu pod zmniejszonym ciśnieniem zawiera 40% substancji stałej. Lepkość w aparacie Forda (dysza 4 mm) wynosi 15 sekund. Zawiesina wykazuje zjawisko Tyndalla o świetle przechodzącym. Wysycha dając klarowne, bezbarwne błony i stosuje się zwłaszcza do powlekania papieru. Twardość wahadłowa: 90 sekund. Błony po 10-minutowym ogrzewaniu do 150°C nie wykazują żółknięcia.

Przykład XIII. Wsad: 306 g poliestru kwas adypinowy-butandiol (ciężar cząsteczkowy 900); 220 g polieteru z politlenku etylenu zapoczątkowanego na bisfenolu (ciężar cząsteczkowy 550); 42,7 g polieteru z 15°C tlenku propylenu i 85% tlenku etylenu, zapoczątkowanego na n-butanolu (ciężar cząsteczkowy 2145); 42,5 g propoksylowanego adduktu z 2-butandiolu-1,4 i NaHSO_3 (ciężar cząsteczkowy 425); 300 g acetonu; 450 g 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu; 13,4 g trójmetylopropanu; 84,8 g acetonozyny; 1650 g wody odjonizowanej.

Przeprowadzenie sposobu.

Do odwodnionej w temperaturze 120°C mieszaniny poliestru, obu polieterów i adduktu wodorosiarczynowego dodaje się do celu obniżenia lepkości tworzącego się prepolimeru 300 g bezwodnego acetonu. Następnie dodaje się 4,4'-dwiizocyjanianofenylometanu i miesza się w temperaturze 60°C do osiągnięcia wartości NCO 5,8%. Po dodaniu trójmetylopropanu mieszaninę przereagowuje się dalej do wartości NCO 4,9%. Tak otrzy-

many prepolimer chłodzi się do temperatury 20°C. Następnie dodaje się acetonozynę i przy intensywnym mieszaniu dysponuje się przez dodawanie wody. Powstała zawiesina ma zawartość acetonu około 10%, a po oddestylowaniu acetonu pod zmniejszonym ciśnieniem ma zawartość substancji stałej wynoszącą 40%. Lepkość w aparacie Forda (dysza 4 mm) wynosi 18 sekund. Zawiesina wykazuje zjawisko Tyndalla w przechodzącym świetle. Wysycha dając klarowne, bezbarwne, twarde błony, można ją zatem stosować jako schnący na powietrzu lakier do drewna. Deskę z drewna bukowego gruntuje się zawiesiną rozcieńczoną do 20% zawartości substancji stałej. Po 5-minutowym schnięciu w temperaturze 80°C szlifuje się powierzchnię w kierunku włókien i następnie powleka się nierozcieńczoną zawiesiną. Po wyschnięciu (2 godziny w temperaturze pokojowej) otrzymuje się klarowny, błyszczący suchy lakier, który poddaje się następującym testom.

1. Nasycony wodą kawałek waty układa się na 24 godziny w temperaturze pokojowej na lakierowanej powierzchni drewna, przy czym nakłada się osłonkę dla zapobieżenia wysychaniu. Powierzchnia lakieru nie wykazuje po tym ani zmięknienia, ani zmętnienia i innych objawów hydrolizy.

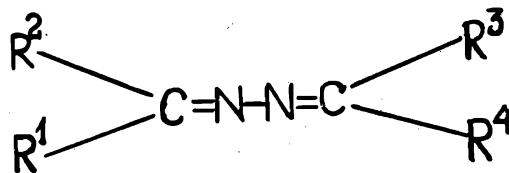
2. Test powtarza się 50% wodnym alkoholem ety-

lowym. Po 24 godzinach zauważa się nieznaczne zmętnienie warstwy lakieru, które jednak znika całkowicie w kilka minut po usunięciu waty, nie pozostawiając żadnych śladów i nie powodując zmięknienia lakieru.

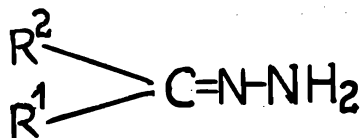
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodnych roztworów lub zawiesin poliuretanów przez reakcję w fazie wodnej prepolimerów zawierających chemicznie związane grupy hydrofilowe i/lub nie związane chemicznie emulgatory i co najmniej 2 wolne grupy izocyjanianowe, ze środkami przedłużającymi łańcuch, **znamienny tym**, że prepolimer hydrofilowo modyfikowany i/lub zawierający nie związany chemicznie emulgator i grupy izocyjanianowe miesza się w środowisku bezwodnym z azynami i/lub hydrazonami i następnie tak otrzymaną mieszaninę miesza się z wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dobiera się rodzaj i stosunki ilościowe reagentów tak, by na każdą grupę izocyjanianową prepolimeru zawierającego grupy izocyjanianowe przypadło 0,25—1,5 reaktywnych w stosunku do grup izocyjanianowych co najmniej częściowo blokowanych grup hydrazynowych —NH₂.



wzór 1



wzór 2