

Изобретение относится к способу получения полиуретанов в растворе малополярных легколетучих растворителей, применяемых для получения клеевых композиций, используемых в обувной промышленности, лаков, покрытий для тканей и др.

Полиуретаны получают взаимодействием изоцианатов с высокомолекулярными гидроксилсодержащими соединениями в присутствии катализаторов (обычно третичных аминов: триэтиламина, производных имидазола) [1].

Повышению каталитической активности в значительной степени способствует применение смесей катализаторов, например, смеси ацетата щелочного металла с триэтиламином [2], триэтиламина с фенилглицидиловым эфиром [3], триэтиламина с триэтиламином [4].

Для клеев и адгезивов обычно получают полиуретаны в растворе. В качестве растворителя предпочтительно использование легколетучего этилацетата, образующего ризковязкие растворы [5]. Однако скорость реакции образования уретанов в этилацетате значительно ниже, чем, например, в диметилформамиде, применение которого ограничивается способностью его самого взаимодействовать с изоцианатами, а также недостаточной растворяющей способностью, которая приводит к выпадению полимера из раствора в осадок, к получению неомогенного раствора с многочисленными гелеобразными включениями, непригодного к практическому применению.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения полиуретанов в растворе путем взаимодействия толуилендиизоцианата и сложного гидроксилсодержащего полиэфира в присутствии 1,4-дiazобиккло-2,2,2-октана в среде этилацетата с дополнительным введением в реакционную массу первичных диаминов [6].

Применение указанной системы катализаторов позволяет ускорить процесс, однако труднодоступность и повышенная активность одного из компонентов - 1,4-ди-азобиккло-2,2,2-октана требует высокой точности его дозирования, что очень трудно выполнить на промышленном оборудовании. Это приводит к неудовлетворительной воспроизводимости технологии, к выпуску брака. Недостатком также является невысокая прочность склеивания и теплостойкость получаемой клеевой композиции.

В основу изобретения поставлена задача разработать такой способ получения полиуретанов, при использовании которого, благодаря замене применяемого катализатора, обеспечивалась бы возможность получения полиуретанов с воспроизводимыми свойствами и, тем самым, повышение прочности склеивания и теплостойкости клеевой композиции на их основе.

Поставленная задача решается получением полиуретанов в растворе путем взаимодействия толуилендиизоцианата и сложного гидроксилсодержащего полиэфира в присутствии не менее 1% от массы полиэфира катализатора, представляющего смесь триэтиламина с 2,6-дихлор-пара-нитроанилином или смесь триэтиламина с 2-метилбензимидазолом при массовом соотношении 1:0,5-5 соответственно.

Применение каждого из указанных катализаторов в отдельности не позволяет провести реакцию конденсации с получением полиуретанов в растворе до конца (см. ниже примеры 3-5). Только совместное применение малоактивных катализаторов позволяет провести реакцию конденсации с достаточной скоростью, обеспечивает непропорциональный прирост каталитической активности - синергетический эффект.

Предлагаемые катализаторы легкодоступны, вырабатываются отечественной промышленностью (триэтиламин - ГОСТ 9966-88; 2,6-дихлор-пара-нитроанилин - ТУ 6-14-15-113-86; 2-метилбензимидазол - ТУ 6-09-07-97-83).

Для получения адгезивов применяют полиэфиры с высокой степенью кристалличности, такие как полибутиленгликольадипинат (полиэфир П-515, с молекулярной массой 2200 ± 150).

В качестве изоцианата используют толуилендиизоцианат.

Останавливают рост вязкости реакционной массы введением обрывателя цепи - изопропилового спирта.

Повышению жизнеспособности клеевой композиции на основе предлагаемых растворов полиуретанов способствует нейтрализация аминного катализатора, для чего добавляют кислоты, например, бензойную, салициловую.

Использование предлагаемого способа позволит исключить применение дефицитного импортного катализатора и использовать более доступные и дешевые катализаторы, повысить воспроизводимость технологии и качество целевого продукта - прочность склеивания и теплостойкость.

Во всех нижеприведенных примерах синтез полиуретана проводят в реакционной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром.

Пример 1. В 63 г этилацетата (содержание воды 0,05 мас. %, этилового спирта 0,021 мас. %) растворяют 25 г полибутиленгликольадипината (полиэфира П-515, содержание ОН-групп 1,66%, воды 0,029%) при температуре 50°C и загружают 0,04 г триэтиламина и 0,21 г 2-метилбензимидазола (1 мас. % смеси от массы полиэфира). Затем добавляют 2,125 г толуилендиизоцианата (содержание 2,4- и 2,6-изомеров 80:20), повышают температуру до 70° С и размешивают до достижения характеристической вязкости 0,8 дл/г. Реакционную массу разбавляют 46 г этилацетата (до концентрации 20%), добавляют 1,376 г изопропилового спирта, размешивают 30 минут с одновременным охлаждением до 20° С, стабилизируют раствор добавлением 1,65 г бензойной кислоты. Условная вязкость полученного раствора (определяют на вискозиметре ВЗ-1 с диаметром сопла 5,4 мм при температуре 20°C) - 240 сек. Качественные показатели приведены в таблице.

Пример 2. В 63г этилацетата (содержание воды 0,03%, этилового спирта 0,025%) растворяют 25 г полиэфира П-515 (содержание ОН-групп 1,7%, воды 0,04%) при температуре 60°C и загружают 0,83 г триэтиламина и 0,42 г 2,6-дихлор-пара-нитроанилина (5 мас. % смеси от массы полиэфира). Затем добавляют 2,125 г толуилендиизоцианата (содержание 2,4- и 2,6-изомеров 80:20), повышают температуру до 80°C и размешивают до достижения характеристической вязкости 1 дл/г. Реакционную массу разбавляют 44 г этилацетата (до концентрации 21%), добавляют 1,376 г изопропилового спирта, размешивают 30 минут с одновременным охлаждением до 30°C, стабилизируют раствор добавлением 1,65 г салициловой кислоты. Условная вязкость полученного раствора 250 сек. Качественные показатели см. в таблице.

Пример 3. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что в реакционную массу не загружают 2-метилбен-зимидазол, а триэтиламин берут в количестве 0,8 г (3,2% от массы полиэфира). Реакция до конца не идет. После 10-часовой выдержки без разбавления этилацетатом условная вязкость составляет 110 сек. при содержании полимера в растворе 30,5%.

Пример 4. Проводят в условиях примера 1, с той лишь разницей, что в реакционную массу не загружают триэтиламин, а 2-метилбензимидазол берут в количестве 0,65 г (2,6 мас. % от массы полиэфира). После 10-часовой выдержки характеристическая вязкость составляет 0,6 дл/г, а после разбавления 36 г этилацетата полученный раствор имеет условную вязкость 120 сек при содержании полимера 23%.

Пример 5. Проводят в условиях примера 2 с той лишь разницей, что в реакционную массу не загружают триэтиламин, а 2,6-дихлор-пара-нитроанмлин берут в количестве 0,85 г (3,4 мас. % от массы полиэфира). После 10-часовой выдержки характеристическая вязкость составляет 0,5 дл/г, а после разбавления 20 г этилацетата условная вязкость раствора полиуретана составляет 115 сек при содержании полимера в растворе 25%.

№ примера	Условная вяз- кость, сек	Содержание полимера в растворе, %	Первоначаль- ная прочно- сть склеива- ния, не ме- нее, н/см	Прочность склеивания через 24 часа, не менее, н/см	Теплостой- кость, не ме- нее, н/см
Требования НТД					
(прототип)	130-350	18-21	17,0	40,0	30,0
1	240	19,5	43,0	71,0	34,0
2	250	20,5	37,0	70,0	34,0
3	110	30,5			
4	120	23,0			
5	115	25,0			

Примечание. В примерах 3,4,5 ввиду нестандартности клея по показателям вязкости и массовой доли полимера в растворе полиуретана промышленные испытания по показателям прочности склеивания и теплостойкости не проводились.