



УКРАЇНА

(19) UA (11) 64125 (13) U
(51) МПК
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ РІДКИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З КІНЦЕВИМИ ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

1

(21) u201105060

(22) 20.04.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) ФІЛІПОВИЧ АНДРІЙ ЮРІЙОВИЧ, ГРИЩЕНКО
ВОЛОДИМИР КОСТЯНТИНОВИЧ, ЄРМОЛЬЧУК
ЛЮДМИЛА ВОЛОДИМИРІВНА(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ(57) 1. Спосіб отримання рідких поліуретанів з кінцевими епоксидними групами шляхом взаємодії сполук окису пропілену з толуїлендіізоціанатом з наступною обробкою утвореного преполімеру гліцидом, який **відрізняється** тим, що як сполуку окису пропілену використовують продукт співполі-

2

меризації пропіленгліколю з окисом пропілену з молекулярною вагою 1000-2000 та отримання преполімеру проводять в присутності стабілізатора - продукту взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлориду при 50-80 °С, охолодженням преполімеру до 35-40 °С, введенням каталізатора реакції - комплексної сполуки дибутилолова додеканової кислоти та 1,4-бутандіолу та наступним змішуванням з епоксиспиртом, проведенням реакції при 60-65 °С до відсутності NCO-груп.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як епоксиспирт застосовують речовину, вибрану з ряду гліцидол, дигліцидиловий етер діетиленгліколю, тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу.

Корисна модель належить до способу отримання рідких поліуретанів з кінцевими функціональними епоксидними групами для застосування в таких галузях промисловості, як авіабудування, будівництво, машинобудування, для склеювання, герметизації та отримання покриттів різного функціонального призначення.

Відомий спосіб отримання поліуретанів з кінцевими епоксидними групами шляхом взаємодії поліолів, діізоціанатів, епоксиспиртів [1], як поліолі використовують полідієндіолі при співвідношенні NCO/OH-груп від 2,2:1 до 3:1, як епоксиспирти використовують гліцидол, моногліцидиловий етер гліколю при співвідношенні преполімер:епоксиспирт від 0,1:1 (моль) до 1:1,9 (моль). Синтез проводять при 20-100 °С. Отримані поліуретани мають високу в'язкість та вміст епоксидних груп 0,5-5 %.

Прототипом запропонованої корисної моделі є спосіб отримання рідких поліуретанів з кінцевими епоксидними групами шляхом взаємодії сполук окису пропілену з толуїлендіізоціанатом з наступною обробкою утвореного форполімеру гліцидом в присутності стабілізатора - солі дибутилолова фракції жирних синтетичних кислот C₁₀-C₁₃ або солі дибутилолова лауринової кислоти C₁₂, лимонної кислоти або аеросилу з наступною взаємодією з 2-етилгексанолом в присутності каталізатора - окису магнію [2].

Синтез таких сполук проводять у три (або дві [1]) стадії:

Перша - отримання макродіізоціанату шляхом взаємодії співполімеру гліцерину і окису пропілену молекулярною вагою 4503-5003 і толуїлендіізоціанату в присутності стабілізатора - лимонної кислоти або аеросилу.

Друга - синтез преполімеру - взаємодія макродіізоціанату з 2-етилгексанолом в присутності каталізатора - окису магнію.

Третя - взаємодія NCO-груп преполімеру з гідроксильними групами гліцидолу в присутності стабілізатора - солі дибутилолова лауринової кислоти C₁₂.

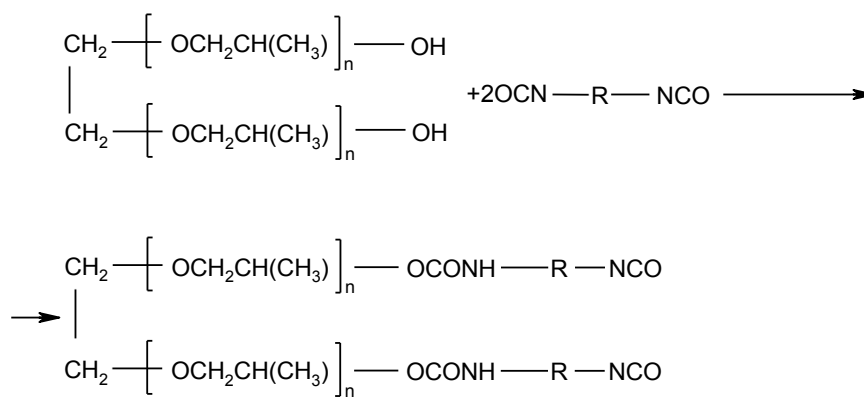
Але отриманні таким способом олігомери мають невисоку масову частку епоксидних груп, що не дозволяє отримувати матеріали з високою міцністю.

Задачею корисної моделі є удосконалення способу отримання рідких поліуретанів з кінцевими епоксидними групами, які мають високу масову частку епоксидних груп, і дозволяють отримувати матеріали більш високої когезійної та адгезійної міцності.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання рідких поліуретанів з кінцевими епоксидними групами шляхом взаємодії сполук окису пропілену з толуїлендіізоціанатом з наступною обробкою утвореного преполімеру гліцидом

(19) UA (11) 64125 (13) U

і, згідно із запропонованою корисною моделлю, як сполуку окису пропілену використовують продукт співполімеризації пропіленгліколю з окисом пропілену з молекулярною вагою 1000-2000 та отримання преполімеру проводять в присутності стабілізатора - продукту взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлориду при 50-80 °С, охолодженням преполімеру до 45-50 °С, введенням каталізатора реакції - комплексної сполуки дибутилолова додеканової кислоти та 1,4-бутандіолу та наступним змішуванням з епоксиспиртом, проведенням реакції при 60-65 °С до відсутності NCO-груп. Експериментально встановлено, що як епоксиспирт застосовують речовину, вибрану з ряду гліцидол, дигліцидиловий етер діетиленгліколю, тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу.



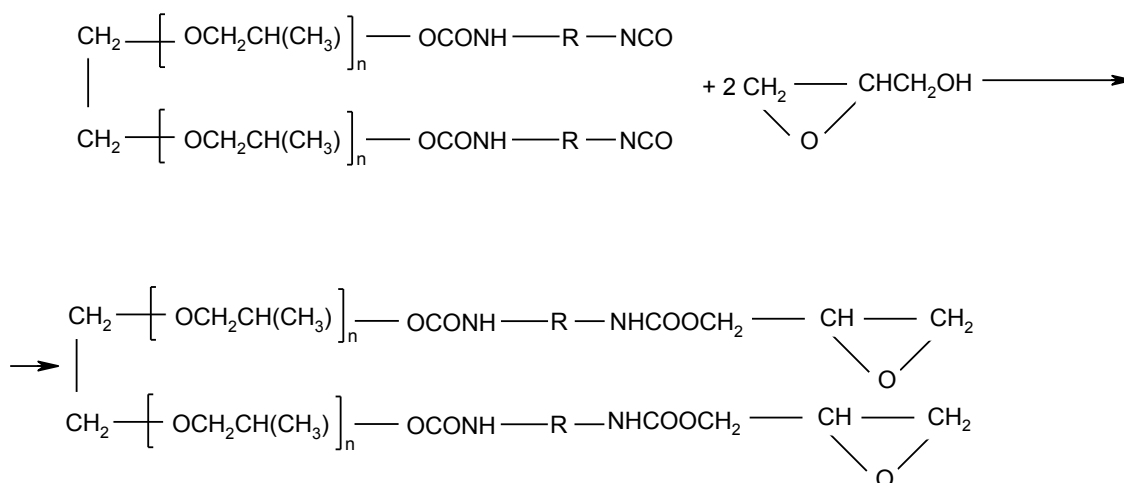
2 стадія - синтез уретанового олігомера з кінцевими епоксидними групами - подовження ланцюга за рахунок реакції NCO-груп преполімеру з

Запропоноване технічне рішення дозволяє отримувати рідкі поліуретани, які отвержуються при кімнатній температурі, за рахунок взаємодії продукту співполімеризації пропіленгліколю з окисом пропілену з молекулярною вагою 1000-2000, толуїлендіізоціанату, гліцидолу (або епоксиспирту) в дві стадії.

Спосіб, що заявляється, полягає в наступному.

1 стадія - отримання преполімеру шляхом взаємодії продукту співполімеризації пропіленгліколю з окисом пропілену з молекулярною вагою 1000-2000 з толуїлендіізоціанатом при співвідношенні NCO/OH-груп від 1,9:1 до 2,1:1 в присутності стабілізатора - продукту взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлориду при 50-80 °С:

гідроксильними групами епоксиспирту: гліцидол, дигліцидиловий етер діетиленгліколю, тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу



При реалізації способу використовуються компоненти, що представлені в таблиці 1. Як і епоксиспирт використовують гліцидол або дигліцидиловий етер діетиленгліколю або тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу. Спосіб здійснюють наступним чином.

В реактор ємкістю 1 літр з перемішувачем пристроєм завантажують при температурі 50 °С про-

дукт співполімеризації пропіленгліколю з окисом пропілену з молекулярною вагою 1000-2000. Для стабілізації синтезу вводять продукт взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлориду при 50 °С і суміш перемішують при температурі 50-60 °С. Після цього вводять діізоціанат (толуїлен-2,4-діізоціанат або толуїлен-2,4 і 2,6 ізомери в співвідношенні 80:20) в кількості, необхідній для забезпечення співвідно-

шення NCO/OH-груп від 1,9:1 до 2,1:1. Реакційну суміш перемішують при температурі 70-80 °С до постійного вмісту NCO-груп.

Потім отриманий преполімер охолоджують до температури 35-40 °С, при перемішуванні вводять каталізатор реакції - комплексну сполуку дибутилового додеканової кислоти та 1,4-бутандіола, через 1 годину епоксиспирт, вибраний з ряду гліцидол, дигліцидиловий етер діетиленгліколю, тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу в кількості, необхідній для забезпечення співвідношення преполімер: епоксиспирт від 1:2 (моль) до 1:3 (моль) і проводять синтез при 60-65 °С до відсутності NCO-груп. Температурні режими прикладів синтезу представлені в таблиці 2. Результати синтезу рідкого поліуретану представлені в таблиці 3.

Більше значення вмісту епоксидних груп дозволяють отримувати матеріали більш високої когезійної і адгезійної міцності [3]. В результаті син-

тезу запропонованим способом отримується рідкий поліуретан з вмістом епоксидних груп більше як в 5,5 разу, ніж у прототипі, і в'язкістю нижче на 10 %, ніж у прототипі (таблиця 3). На основі поліуретану з епоксидними групами, який отриманий заявлюваним способом, отриманий компаунд, що має міцність на розтягнення 2,8 МПа, відносно подовження 200-300 %, добре зчеплення з металом та бетоном, еластичний при температурі нижче -60 °С. Компаунд належить до атмосферостійких матеріалів: його властивості не змінюються при УФ-радіації, впливі вологи та знакоперемінних температурах від -60 до +70 °С.

Запропонований спосіб отримання рідких поліуретанів з кінцевими епоксидними групами має більшу технологічність (менша кількість стадій та менші значення коливання температури), ніж у прототипі.

Таблиця 1

Компоненти для отримання рідкого поліуретану

№	Назва	Номер. ТУ, CAS
1	Поліетер молекулярної маси 1000, який отримують по механізму алкогольної полімеризації окису пропілену (Лапрол 1052)	ТУ 2226-411-05761784-95
2	Поліетер молекулярної маси 2000, який отримують по механізму алкогольної полімеризації окису пропілену (Лапрол 2102)	ТУ 2226-411-05761784-95
3	Толуїлендіізоціанат (продукт 102 Т) Толуїлендіізоціанат (продукт Т-80)	ТУ 113-38-95-90 ТУ 113-00-05761643-17-85
4	Гліцидол	ТУ 38-102132-78
5	Дигліцидиловий етер діетиленгліколю	ТУ 2225-390-04872688-98
6	Тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу	ТУ 2226-033-10488057-2000
7	Продукт взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлорида	CAS 98-88-4
8	Сіль дибутилового додеканової кислоти C ₁₂	ТУ 6-02-1-002-88
9	1,4-Бутандіол	CAS110-63-4

Таблиця 2

Режими синтезу рідкого поліуретану запропонованим способом

Заходи способу	Температурні режими синтезу прикладів конкретної операції, °С				
	1	2	3	4 конт.	5 конт.
1. Стадія отримання преполімеру					
а) стабілізація співполімеру пропіленгліколю з окисом пропілену продуктом взаємодії бензойної кислоти і тіонілхлориду	50	55	60	45	65
б) змішування стабілізованого співполімеру пропіленгліколю з окисом пропілену з толуїлендіізоціанатом	50	55	60	45	65
б) синтез форполімеру	70	75	80	65	85
2. Стадія отримання рідкого поліуретану					
а) охолодження преполімеру	35	35	40	30	45
б) змішування з комплексною сполукою дибутилового додеканової кислоти та 1,4-бутандіолу	35	35	40	30	45
в) змішування з епоксиспиртом: гліцидолом або дигліцидиловим етером діетиленгліколю або тригліцидиловим етером поліоксипропілентріолу *	35	35	40	30	45
г) синтез епоксиполіуретану	60	65	65	55	70

* Приклад 1 - гліцидол, приклад 2 - дигліцидиловий етер діетиленгліколю, приклад 3 - тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу, приклад 4 - гліцидол, приклад 5 - дигліцидиловий етер діетиленгліколю

Таблиця 3

Властивості поліуретану

Властивості рідкої поліуретанової композиції	Результати синтезу рідкого поліуретану по прикладам					
	1	2	3	4 конт.	5 конт.	Прототип
Масова частка епоксидних груп, %	11,8	10,5	9,8	3,3	2,8	2,1
В'язкість при 50 °С, не більше	4,4	4,8	4,9	12,1	12,8	4,9
Міцність на розтягнення отвердженої поліуретанової композиції, при 20 °С, МПа	2,8	2,6	2,4	1,1	0,9	1,0
Міцність з'єднання "СтЗ-СтЗ" отвердженої поліуретанової композиції, при 20 °С, МПа	2,7	2,5	2,4	0,9	0,8	-

Джерела інформації:

1. А. с. (СРСР) 283569, опубл. 06.10.1970.
2. Патент RU 2190646, опубл. 10.10.2002 - прототип.

3. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. "Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. - М.: Наука, 1979. - 248 с.