

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211785**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **390295**

(51) Int.Cl.

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.01.2010**

(54) **Nowe środki sieciujące do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych
w podwyższonej temperaturze oraz sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.08.2011 BUP 16/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.06.2012 WUP 06/12

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ KOZAKIEWICZ, Warszawa, PL
KRYSTYNA SYLWESTRZAK, Warszawa, PL
JAROSŁAW PRZYBYLSKI, Warszawa, PL
ALICJA GROTT, Józefów, PL
IZABELA OFAT, Radom, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Królikowska

PL 211785 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe środki sieciujące do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze oraz sposób ich wytwarzania.

Podstawowymi składnikami kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, wykorzystywanych zwłaszcza w lakierach poliuretanowych, są polioliol i środek sieciujący będący trimerem diizocyjanianu zawierającym wolne grupy izocyjanianowe lub zablokowane grupy izocyjanianowe. Podczas utwardzania kompozycji zachodzi reakcja grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi polioliolu, przy czym w przypadku, gdy grupy izocyjanianowe zostały wcześniej zablokowane, wydziela się środek blokujący. Poza tymi dwoma podstawowymi składnikami kompozycje mogą zawierać katalizatory reakcji utwardzania, rozpuszczalniki, napęlniacze mineralne oraz inne dodatki takie, jak np. plastyfikatory, czy środki uniepalniające.

Jako środki sieciujące w kompozycjach poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze najczęściej są obecnie stosowane trimery diizocyjanianów alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych, zawierające zablokowane grupy izocyjanianowe. Stosowane w praktyce trimery diizocyjanianów nie są substancjami chemicznie czystymi i zawierają domieszki zarówno diizocyjanianów, z których zostały utworzone, jak i produktów ich dalszej reakcji z diizocyjanianami (np. pentamerów). Takie kompozycje, których podstawowym składnikami są poliestrol lub polieterol oraz środek sieciujący stanowiący zablokowany trimer diizocyjanianu, są wykorzystywane przede wszystkim do otrzymywania lakierów poliuretanowych do pokrywania metali znajdujących zastosowanie przede wszystkim w przemyśle samochodowym, w tym zarówno lakierów rozpuszczalnikowych, jak i proszkowych a także opartych na dyspersjach wodnych.

Problemem, który ogranicza zapotrzebowanie na lakiery poliuretanowe jest brak środków blokujących grupę izocyjanianową (NCO), które nie ulatniałyby się podczas procesu tworzenia powłoki lakierowej lub nie pozostawały w postaci niezwiązanej w powłoce i jednocześnie umożliwiały sieciowanie w temperaturze niższej niż 190 - 200°C. Ulatnianie się środków blokujących stwarza zagrożenie dla środowiska a pozostawanie w postaci niezwiązanej w powłoce pogarsza jej właściwości.

W literaturze dotyczącej dziedziny wynalazku np. Wicks D.A., Wicks Jr. Z.W.: Progr.Org. Coat. 36 (1999), 148-172 oraz Wicks D.A., Wicks Jr. Z.W.: Progr.Org. Coat. 41 (2001), 1-83, Camberlin Y., Milhaud P., Pesando C, Pascault J.P.: Macromol. Chem. Macromol Symp. (1989), 25-91 lub Wicks Z.W., Jones F., Pappas S. w „Organic coating science and technology, vol. 1, (1992), 1888, rozdział XII, jako znane czynniki blokujące grupę NCO opisane są następujące rodzaje związków:

- pochodne fenoli
- aminy drugorzędowe
- laktamy
- ketoksymy
- związki zawierające aktywne atomy wodoru w grupie metylenowej (np. acetyloacetoniany)
- disiarczyny
- alkohole alifatyczne
- związki heterocykliczne zawierające aktywne atomy wodoru

Żaden z wymienionych środków blokujących nie spełnia jednak łącznie obu warunków, o których mowa wyżej, to znaczy:

- umożliwia sieciowanie w niższej temperaturze,
- nie pozostaje w utwardzonej powłoce lub nie ulatnia się z niej.

W opisie patentowym US 6827875 B2 przedstawiono nowy środek blokujący ester cyklopentano-2-karboksyetylowy. Zastosowanie tego środka blokującego umożliwia rozwiązanie problemu przedstawionego wyżej, gdyż w stosunkowo łagodnych warunkach (ok. 140-150°C) w obecności katalizatora rozkłada się reagując z poliiolem znajdującym się w kompozycji powłokowej z wytworzeniem poliamidopoliestru, który stanowi element spoiwa powłoki.

Inny sposób rozwiązania problemu przedstawionego wyżej zaproponowano w artykule opublikowanym w European Polymer Journal (EPJ nr 36 (2000), 1745-1751). Opisano tam syntezę nowego sfunkcjonalizowanego środka blokującego grupę NCO-metakrylanu 2-formyloksyetylu. Związek ten posiada dwie grupy funkcyjne: grupę formy lową zdolną do reakcji z grupą NCO i ugrupowanie metaakrylowe zawierające wiązanie nienasycone zdolne do polimeryzacji.

Okazało się, że nowe środki sieciujące do kompozycji poliuretanowych, według wynalazku stanowią grupę sfunkcjonalizowanych środków sieciujących, których stosowanie nie powoduje uwalniania

się środka blokującego podczas procesu utwardzania kompozycji, który w postaci niezwiązanej pozostawałby w powłoce po utwardzeniu, bądź wydzielalby się z niej podczas utwardzania. Nowe środki sieciujące według wynalazku pozwalają jednocześnie na stosowanie temperatury utwardzania poniżej 190°C.

Z przeprowadzonego szczegółowego rozeznania literaturowego i patentowego wynika, że sfunkcjonalizowane rozgałęzione alofanianowe pochodne trimerów diizocyjanianów nie były dotychczas stosowane, jako środki sieciujące w kompozycjach poliuretanowych. Blokowanie grup izocyjanianowych poprzez reakcję alofanianowych pochodnych trimerów diizocyjanianów z ugrupowaniem uretanowym, z wytworzeniem wiązania alofanianowego, opisano w artykule B. Pilch-Pitera „Polimery” 2008, 53, 513-518 oraz w opisie patentowym US 6991746 B2. W artykule B. Pilch-Pitera „Polimery” 2008, 53, 513-518 przedstawiono ogólny przebieg tej reakcji, stwierdzając, że sprzyja jej środowisko zasadowe oraz że nieprzereagowane grupy NCO blokuje się za pomocą związków zawierających labilne atomy wodoru. W opisie patentowym US 6991746 B2 przedstawiono opis procesu częściowego przekształcania diizocyjanianu difenylometanu w alofanian, poprzez reakcję nadmiaru molowego tego diizocyjanianu z alkoholem w obecności katalizatora.

W artykule A. Lapprand i in. „Polymer Degradation and Stability” 2005, 90, 363-373 przedstawiono wyniki badań nad reakcją tworzenia alofanianów w wyniku reakcji izocyjanianów z uretanami. Jako izocyjaniany w tej reakcji stosowano diizocyjanian 4,4'-metylenobis(fenyłu) i trimer diizocyjanianu izoformonu, a jako uretan produkt reakcji 2 moli alkoholu oktylowego z 1 molem diizocyjanianu 4,4'-metylenobis(fenyłu). Potwierdzono powstawanie wiązań alofanianowych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C .

Nowe środki sieciujące do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, według wynalazku są sfunkcjonalizowanymi rozgałęzionymi alofanianowymi pochodnymi trimerów diizocyjanianów o wzorze ogólnym 1, w którym:

- R_1 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, lub $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4-$, lub $-\text{cykloC}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2-$, lub $\text{cykloC}_6\text{H}_{10}-$, lub $-\text{C}_6\text{H}_4-$, lub $-\text{cykloC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)-$, lub $-(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_6\text{H}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$, lub $-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-$, lub $-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2-$, lub $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4-$, lub $-(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-$;

- R_2 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony $\text{C}_1\text{-C}_9$, lub łańcuch $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, w którym $x = 1\text{-}40$;

- F_1 oznacza ugrupowanie $\text{R}_4\text{R}_5\text{C}=\text{CR}_3-$, w którym R_3 oznacza H , CH_3 , $-\text{C}_6\text{H}_5$, R_4 oznacza H , CH_3 a R_5 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony $\text{C}_1\text{-C}_8$, lub ugrupowanie epoksydowe $-(\text{CH-CH}_2)\text{O}$, lub łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, lub $-\text{C}_6\text{H}_5$, lub $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}_6$ gdzie R_6 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, lub $\text{cykloC}_6\text{H}_{11}$, lub łańcuch alifatyczny $\text{C}_1\text{-C}_5$ częściowo lub całkowicie podstawiony atomami fluoru, lub ugrupowanie $-\text{NR}_7\text{R}_8$, w którym R_7 i R_8 oznaczają łańcuchy alifatyczne nasycone $\text{C}_1\text{-C}_4$, lub ugrupowanie $-\text{O-CH}=\text{CH}_2$, lub ugrupowanie $-\text{OOC-CH}=\text{CH}_2$, lub ugrupowanie $-\text{OOC-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, lub ugrupowanie $-\text{O-R}_9$, lub $-\text{OOC-R}_9$ gdzie R_9 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_1\text{-C}_4$, lub ugrupowanie $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2$, lub ugrupowanie $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})(\text{CH}_2\text{-OCO-CH}=\text{CH}_2)_2$;

- F_2 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_1\text{-C}_9$, lub $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$, lub $-\text{C}_6\text{H}_5$, lub $-\text{cykloC}_6\text{H}_{11}$, lub ugrupowanie $-\text{R}_{10}\text{-Si}(\text{OR}_{11})_3$, w którym R_{10} oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_1\text{-C}_6$ a R_{11} oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania nowych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze.

Sposób wytwarzania nowych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, będących sfunkcjonalizowanymi rozgałęzionymi alofanianowymi pochodnymi trimerów diizocyjanianów o wzorze ogólnym 1, według wynalazku polega na tym, że związek otrzymany w wyniku reakcji alkoholu i monoizocyjaniami, zawierający w cząsteczce ugrupowanie uretanowe $-\text{NH-COO-}$ i co najmniej jedno wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$, lub ugrupowanie epoksydowe $-(\text{CH-CH}_2)\text{O}$, lub grupę alkoksylanową $-\text{Si}(\text{OR})_3$ gdzie R oznacza łańcuch alifatyczny nasycony $\text{C}_1\text{-C}_4$, poddaje się reakcji z trimerem diizocyjanianu w stosunku molowym grup uretanowych do grup izocyjanianowych wynoszącym od 1:1 do 3:1, korzystnie od 1,2:1 do 2,2:1, w temperaturze od 50°C do 180°C, korzystnie od 60°C do 120°C, w obecności organicznych związków cyny lub cynku jako katalizatorów.

Jako alkohole do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$, korzystnie stosuje się według wynalazku alkohol allilowy, 5-heksen-1-ol, eter winylowo-4-hydroksybutylowy, akrylan 2-hydroksyetylu, metakrylan 2-hydroksyetylu, eter diallilowy trimetylopropanu, geraniol, monometakrylan glikolu polietylenowego.

Jako alkohol do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i ugrupowanie epoksydowe $-(CH-CH_2)O$ korzystnie stosuje się według wynalazku glicydol.

Jako monoizocyjanian do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i wiązanie podwójne $C=C$ korzystnie stosuje się według wynalazku izocyjanian 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu.

Jako monoizocyjanian do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i grupę alkoksylanową $-Si(OR)_3$, w której R oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_4 korzystnie stosuje się 3-izocyjanianopropylotrimetoksylan.

Jako katalizator korzystnie stosuje się oktenian cyny lub dibutylołaurynian cyny.

Jako katalizator korzystnie stosuje się acetyloacetonian cynku.

Proces otrzymywania sfunkcjonalizowanych środków sieciujących według wynalazku prowadzi się w rozpuszczalniku lub bez udziału rozpuszczalnika.

W wyniku reakcji otrzymywania sfunkcjonalizowanych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych prowadzonej sposobem według wynalazku otrzymuje się mieszaninę zawierającą sfunkcjonalizowane alofanianowe pochodne trimerów diizocyjanianów oraz nieprzereagowane sfunkcjonalizowane uretany w ilości odpowiadającej ich nadmiarowi molowemu zastosowanemu w reakcji.

Mieszaninę otrzymaną w wyniku reakcji można stosować, jako składnik kompozycji poliuretanowych bez wydzielania sfunkcjonalizowanych alofanianowych pochodnych trimerów diizocyjanianów, gdyż pozostające w produkcie reakcji sfunkcjonalizowane uretany podczas utwardzania powłoki ulegają polimeryzacji dzięki obecności grup funkcyjnych i dlatego nie wydzielają się z powłoki na zewnątrz i nie pozostają w niej postaci niezwiązanej. Reakcję prowadzi się do zaniku pasma grupy izocyjanianowej w widmie w podczerwieni, ale w praktyce w mieszaninie poreakcyjnej mogą zawsze pozostać nieznaczne ilości nieprzereagowanego trimeru diizocyjanianu. W przypadku, gdy w produkcie reakcji pozostanie nieprzereagowany trimer diizocyjanianu można dodać do mieszaniny reakcyjnej alkoholu zawierającego wiązanie podwójne lub ugrupowanie epoksydowe w ilości odpowiadającej zawartości grup NCO w mieszaninie i kontynuować reakcję aż do zaniku pasma grup NCO w widmie w podczerwieni.

Zaletą sfunkcjonalizowanych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, według wynalazku stanowiących sfunkcjonalizowane rozgałęzione alofanianowe pochodne trimerów diizocyjanianów jest to, że kompozycja poliuretanowa utwardza się w temperaturze niższej od $190^\circ C$ i to, że podczas utwardzania kompozycji unika się kłopotliwego ulatniania się środka blokującego grupę NCO lub jego pozostawania w postaci niezwiązanej w utwardzonej kompozycji, a jednocześnie zapewnia się uzyskanie odpowiednich właściwości kompozycji po utwardzeniu takich, jak twardość, czy odporność na działanie wody.

Przy zastosowaniu środków sieciujących według wynalazku, z udziałem katalizatorów utwardzania, otrzymuje się kompozycje utwardzalne w temperaturach $140-180^\circ C$, w czasie 15-45 minut.

Poniższe przykłady ilustrują sposób otrzymywania sfunkcjonalizowanych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, stanowiących sfunkcjonalizowane rozgałęzione pochodne trimerów diizocyjanianów o ogólnej budowie przedstawionej na rysunku.

P r z y k ł a d I.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 34,85 g (0,6 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych alkoholu allilowego, a następnie wkroplono 50,3 g (0,5 mola) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu. Mieszaninę podgrzano do temperatury wrzenia i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 6 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma $C=O$ grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono nadmiar alkoholu allilowego. Po tym procesie zawartość alkoholu allilowego w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,28%. 20 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,077 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,275 g dibutylołaurynianu cyny, a następnie dodano stale mieszając 7,69 g trimeru heksametylenodiizocyjanianu zawierającego 21,04% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury $80^\circ C$ i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 21 godzinach zmierzono zawartość grup NCO w mieszaninie

reakcyjnej (0,54%) i dodano 0,25 g alkoholu allilowego. Po 10 minutach wygrzewania w temperaturze 80°C nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ¹³C.

Uzyskano produkt zawierający 63% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenodiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie R₁=(CH₂)₆-, R₂=-CH₂-, F₁=-CH-CH₂, F₂=CH₂=C(CH₃)-C₆H₅-C(CH₃)₂-, który miał postać wysokolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

3,07 g otrzymanego produktu wymieszano z 0,84 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 180 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,003 g nadtlenu benzoilu i rozpuszczono w 1,7 g ksylenu, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 140°C przez 45 minut.

Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę o bardzo dobrej przyczepności do metalu. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

P r z y k ł a d II.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 72,6 g (1,25 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych alkoholu allilowego, a następnie dodano 0,5% laurynianu dibutylocyny i wkroplono 51,25 g (0,25 mola) 3-izocyjaniano-propylotrimetoksylanu i prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 4 godziny. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono nadmiar alkoholu allilowego. Po tym procesie zawartość alkoholu allilowego w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,2%. 26,3 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,1 mola ugrupowań uretanowych, wiązania podwójne i grupy funkcyjne -(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃ umieszczono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,34 g dibutyloaurynianu cyny, a następnie dodano, stale mieszając, 9,98 g trimeru heksametylenodiizocyjanianu zawierającego 21,04% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 60°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze, obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 29 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ¹³C.

Uzyskano produkt zawierający 63% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązania podwójnymi oraz grupami -Si(OCH₃)₃ rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenodiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie R₁=(CH₂)₆-, R₂=-CH₂-, F₁=-CH=CH₂, F₂=-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃-, który miał postać średniolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

3,47 g otrzymanego produktu wymieszano z 1,56 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 180 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,003 g nadtlenu benzoilu i rozpuszczono w 2,2 g ksylenu, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 180°C przez 20 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika oraz metanolu wydzielającego się w wyniku kondensacji grup -Si(OCH₃)₃ masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę o bardzo dobrej elastyczności i odporności na działanie wody oraz silikonopodobnym charakterze powierzchni (zmierzony dla tej powłoki metodą kropli dynamiczny kąt zwilżania wyniósł 85 stopni). Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, a także powstawanie wiązań siloksanowych -Si-O-Si-, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

P r z y k ł a d III.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 8,14 g (1,1 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych glicydotu, a następnie wkroplono 11,9 g (0,1 mola) izocyjanianu fenylu. Mieszaninę podgrzano do temperatury 80°C i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy

NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 1 godzinę. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono nadmiar glicydotu. Po tym procesie zawartość glicydotu w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,15%. 19,3 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,1 mola ugrupowań uretanowych i ugrupowanie epoksydowe umieszczono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,2 g oktenianu cyny, a następnie dodano stale mieszając 16,2 g trimeru izoforonodiiizocyjanianu zawierającego 17,3% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 120°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 12 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 81,5% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną grupami epoksydowymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru izoforonodiiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $\text{R}_1 = \text{-cykloC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)\text{-}$ (ugrupowanie izoforonowe), $\text{R}_2 = \text{-CH}_2\text{-}$, $\text{F}_1 = \text{-(CH-CH}_2\text{)O}$, $\text{F}_2 = \text{-C}_6\text{H}_5$, który miał postać niskolepkiej bezbarwnej cieczy.

7 g otrzymanego produktu wymieszano z 20 g polieterolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g polieterolu) z dodatkiem 4 g sproszkowanego poliestru karboksylowego o liczbie kwasowej 33 i uzyskaną w ten sposób kompozycję wygrzewano w temperaturze 170°C przez 30 minut. Masa kompozycji nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że nie wydzielili się z niej niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną masę. Analiza widma w podczerwieni potwierdziła zanik grup epoksydowych, co potwierdza, że przereagowały one z grupami karboksylowymi poliestru karboksylowego i oznacza, że uretan wbudował się w strukturę utwardzonej masy.

Przykład IV.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 100 g (1 mol) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych 5-heksen-1-olu, a następnie dodano 0,5% laurynianu dibutylocyny i wkroplono 62,5 g (0,5 mola) izocyjanianu cykloheksylu i prowadzono reakcję w temperaturze 50°C do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 2 godziny. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono nadmiar 5-heksen-1-olu. Po tym procesie zawartość tego alkoholu w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,4%. 22,5 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,1 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,3 g acetyloacetonienu cynku, a następnie dodano stale mieszając 13,1 g trimeru 4,4'diizocyjanianodicykloheksylometanu zawierającego 16% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 90°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 16 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 67,8% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru 4,4'diizocyjanianodicykloheksylometanu o strukturze według wzoru 1, gdzie $\text{R}_1 = \text{-cykloC}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{-cykloC}_6\text{H}_{10}\text{-}$, $\text{R}_2 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$, $\text{F}_1 = \text{-CH=CH}_2$, $\text{F}_2 = \text{-cykloC}_6\text{H}_{11}$, który miał postać średniolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

3,6 g otrzymanego produktu wymieszano z 12,3 g 65% roztworu poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) w mieszaninie rozpuszczalników ksylenek/solwent-nafta 150 = 1/1 z dodatkiem 0,05 g nadtlenu benzoilu, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 160°C przez 45 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania co oznacza, że z powłoki nie wydzielili się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną przezroczystą powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład V.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 35 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego przy pomocy sit molekularnych monometakrylanu glikolu polietylenowego o $M_{cz} = \text{ok. } 350$, a następnie dodano 0,5% laurynianu dibutylocyny i 0,05 g fenotiazyny (inhibitor reakcji polimeryzacji) i wkroplono 1,55 g (0,1 mola) izocyjanianu n-oktylu i prowadzono reakcję w temperaturze 60°C do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma $\text{C}=\text{O}$ grupy uretanowej. 20,3 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,055 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego rozpuszczono w takiej samej ilości toluenu i dodano 0,5 g acetyloacetonianu cynku, a następnie dodano stale mieszając 8 g trimeru diizocyjanianobenzenu zawierającego 26,25% grup NCO w postaci 50% roztworu suchym toluenie. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 60°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 24 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma $\text{C}-\text{O}$ ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metodą rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt w postaci toluenowego roztworu zawierającego 45,9% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru diizocyjanianobenzenu o strukturze według wzoru 1, gdzie $\text{R}_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{F}_1 = -\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$, $\text{F}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2$), który miał postać średniolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

Produkt reakcji zemułgowano w nadmiarze wody stosując mieszanie szybkoobrotowe i oddestylowano azeotropowo z wodą większość toluenu otrzymując 60% dyspersję wodną, którą wykorzystano, jako środek sieciujący w wodnodispersyjnych wyrobach lakierowych tworzących powłoki utwardzające się w podwyższonej temperaturze.

Przykład VI.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 139,2 g (1,2 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych eteru 4-hydroksybutylowinyloвого, a następnie dodano 0,5% laurynianu dibutylocyny i wkroplono 100,6 g (1 mol) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu i prowadzono reakcję w temperaturze 60°C do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 4 godziny. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma $\text{C}=\text{O}$ grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie pod obniżonym ciśnieniem odpędzono nadmiar eteru 4-hydroksybutylowinyloвого. Po tym procesie zawartość tego alkoholu w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,6%. 36,16 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,15 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,1 g laurynianu dibutylocyny, a następnie dodano, stale mieszając, 12,5 g trimeru 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu zawierającego 16,8% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 180°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 2 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma $\text{C}=\text{O}$ ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 50% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu o strukturze według wzoru 1, gdzie $\text{R}_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{F}_1 = -\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{F}_2 = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, który miał postać wysokolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

2,5 g otrzymanego produktu rozpuszczono w tej samej ilości mieszaniny rozpuszczalników ksylen/solwent nafta 150=1/1 i wymieszano z 12,3g 65% roztworu poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) w mieszaninie rozpuszczalników ksylen/solwent nafta 150=1/1 z dodatkiem 0,1 g nadtlenu benzoilu, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 150°C przez 25 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano

utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład VII.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 15,42 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych trans-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-olu (geraniolu), a następnie wkroplono 9,05 g (0,09 mola) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu. Mieszaninę podgrzano do temperatury wrzenia i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono pod obniżonym ciśnieniem nadmiar geraniolu. Po tym procesie zawartość geraniolu w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,54%. 11,5 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,045 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,05 g dibutyloaurynianu cyny, a następnie dodano, stale mieszając, 11,34 g trimeru dodekametylenodiizocyjanianu zawierającego 16,7% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 130°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 10 godzinach zmierzono zawartość grup NCO w mieszaninie reakcyjnej (0,84%) i dodano 0,71 g geraniolu. Po 30 minutach wygrzewania w temperaturze 130°C nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C-O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 87% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru dodekametylenodiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1=-(\text{CH}_2)_{12}-$, $R_2=-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $F_1=-(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$, $F_2=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, który miał postać wosku o żółtawym zabarwieniu.

11,8 g otrzymanego produktu reakcji wymieszano z 7 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 180 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,03 g nadtlenu benzoilu oraz 5 g talku otrzymując mastykę o woskowej konsystencji, która wygrzewano 30 minut w temperaturze 160°C uzyskując utwardzoną masę. Masa mastyki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że nie wydzielił się z niej niezwiązany uretan. Analiza utwardzonej mastyki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych.

Przykład VIII.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 89 g (1 mol) uprzednio odwodnionej za pomocą sit molekularnych N-dimetyloetanoloaminy, a następnie wkroplono 100,6 g (1 mol) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu. Mieszaninę podgrzano do temperatury 70°C i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. 34,13 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,18 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne oraz ugrupowania $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,2 g dibutyloaurynianu cyny, a następnie dodano stale mieszając 20 g trimeru heksametylenodiizocyjanianu zawierającego 21,04% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 100°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 20 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 71,8% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi oraz ugrupowaniami $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenodiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1=-(\text{CH}_2)_6-$, $R_2=-(\text{CH}_2)_2-$, $F_1=-(\text{CH}_3)_2$, $F_2=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, który miał postać wysokolepkiej cieczy o lekko brązowym zabarwieniu.

Otrzymany produkt poddano alkilowaniu ciekłym chlorkiem metylu pod ciśnieniem, a następnie zastosowano otrzymany w ten sposób produkt zawierający wiązania alofanianowe, wiązania podwójne oraz czwartorzędowe ugrupowania $-N^+(CH_3)_3 Cl$ -jako środek sieciujący w rozpuszczalnikowej kompozycji lakierniczej z poliestrolem zawierającej dodatkowo 0,1% nadtlenu benzoilu w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji. Po utwardzeniu w temperaturze 140°C w ciągu 45 minut takiej kompozycji naniesionej na płytki stalowe otrzymano powłokę o właściwościach bakteriostatycznych. Po uwzględnieniu masy odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie uległa zmianie podczas utwardzania, co potwierdza że w nie nastąpiło wydzielenie się niezwiązanego uretanu. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład IX.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 12,9 g (0,11 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych tetrafluoropropanolu, a następnie dodano 0,1 g laurynianu dibutylocyny i wdroplono 20,5 g (0,1 mola) 3-izocyjaniano-propylotrimetoksylsilanu i prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 3 godziny. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Produkt reakcji przeniesiono na wyparkę, gdzie odpędzono nadmiar tetrafluoropropanolu. Po tym procesie zawartość tetrafluoropropanolu produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła 0,25%. 16,1 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,05 mola ugrupowań uretanowych umieszczono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,2 g dibutyloaurynianu cyny, a następnie dodano stale mieszając 4,84 g trimeru tetrametyloksylilendiizocyjanianu zawierającego 17,21% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 150°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 8 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 53,4% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru tetrametyloksylilendiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1=-(CH_3)_2C-C_6H_2-C(CH_3)_2-$, $R_2=-CH_2-$, $F_1=-C_2HF_4$, $F_2=-(CH_2)_3-Si-(OCH_3)_3$, który miał postać średniolepkiej cieczy o lekko żółtawym zabarwieniu.

10,59 g otrzymanego produktu reakcji wymieszano z 2,56 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 180 (mg KOH na 1 g poliestrolu) i rozpuszczono w 10 g rozpuszczalnika (octanu 2-metoksypropylu), a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 170°C przez 25 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika oraz metanolu wydzielającego się w wyniku kondensacji grup $-Si(OCH_3)_3$ masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania co oznacza, że z powłoki nie wydzielili się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę o bardzo dobrej odporności na działanie wody oraz wyraźnie silikonopodobnym charakterze powierzchni (zmierzony dla tej powłoki metodą kropli dynamiczny kąt zwilżania wyniósł 88 stopni). Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła powstawanie wiązań siloksanowych $-Si-O-Si-$ co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład X.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 45,43 g uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych technicznego alkoholu oleinowego zawierającego 65% wag. (0,11 mola) alkoholu oleinowego (cis-9-oktadecen-1-olu). Następnie wdroplono 9,05 g (0,09 mola) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu (TMI) i dodano 0,1 g dibutyloaurynianu cyny. Mieszaninę podgrzano do temperatury 70°C i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 10 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Po zakończeniu reakcji zawartość nieprzereagowanego cis-9-oktadecen-1-olu w produkcie reakcji zmierzona metodą chromatografii gazowej wyniosła ok. 10% wag. 27,29 g tak otrzymanego produktu (uretanu zanieczyszczonego alkoholem oleinowym) zawierającego 0,045 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójszyjnej

zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,05 g dibutyloaurynianu cyny, a następnie dodano stale mieszając, 7,5 g trimeru ksylilenodiizocyjanianu zawierającego 22,43% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 100°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 12 godzinach wygrzewania nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający środek sieciujący, stanowiący sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru ksylilenodiizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1 = -(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2-$, $R_2 = -(\text{CH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2-$, $F_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH-}$, $F_2 = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$, który miał postać bardzo lepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

17,4 g otrzymanego produktu wymieszano z 15 g polieterolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,03 g nadtlenu benzoilu oraz 10 g kredy otrzymując mastykę o pastowatej konsystencji, która wygrzewano 30 minut w temperaturze 170°C uzyskując utwardzoną, ale wciąż częściowo plastyczną masę. Masa mastyki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że nie wydzielił się z niej niezwiązany uretan. Analiza utwardzonej mastyki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład XI.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 10,62 g (0,09 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych butyloglikolu (monoeteru n-butyłowego glikolu etylenowego). Następnie wkroplono 9,05g (0,09 mola) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu (TMI) i dodano 0,1 g oktenianu cyny. Mieszaninę podgrzano do temperatury 80°C i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. 9,88 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,045 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne) umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,05 g oktenianu cyny, a następnie dodano stale mieszając 5,36 g trimeru diizocyjanianu anizydyny (4,4'-diizocyjanianu 3,3'-dimetoksybifenylu) zawierającego 14,09% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 15 g octanu 2-metoksypropylu podgrzano do temperatury 80°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 20 godzinach wygrzewania nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt w postaci roztworu w octanie 2-metoksypropylu zawierający 30,7% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru diizocyjanianu anizydyny o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1 = -(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-$, $R_2 = -(\text{CH}_2)_2-$, $F_1 = -\text{O-C}_4\text{H}_9$, $F_2 = -\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$, który miał postać cieczy o lekko żółtawym zabarwieniu.

15 g otrzymanego produktu reakcji wymieszano z 20 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,1 g nadtlenu benzoilu i 0,1 g acetyloacetanianu cynku, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 180°C przez 15 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład XII.

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 14,22 g (0,09 mola) uprzednio odwodnionego za pomocą sit molekularnych monoocetanu glikolu izopropylenowego). Następnie wkroplono 9,05 g (0,09 mola) izocyjanianu 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu (TMT) i dodano 0,1 g laurynianu dibutylocyny. Mieszaninę

podgrzano do temperatury 80°C i prowadzono reakcję w tej temperaturze do zaniku pasma grupy NCO w widmie w podczerwieni, tj. przez 10 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy NCO i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. 11,69 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,045 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne) umieszczono w kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,05 acetyloacetonianu cynku, a następnie dodano stale mieszając 7,55 g trimeru 4,4'-diizocyjanianu bifenyłu zawierającego 17,8% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 15 g ksyleny, podgrzano do temperatury 60°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 30 godzinach wygrzewania nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ¹³C.

Uzyskano produkt w postaci roztworu w ksylenie zawierający 34% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru 4,4'-diizocyjanianu bifenyłu o strukturze według wzoru 1, gdzie R₁=-C₆H₄-C₆H₄-, R₂=-CH₂-CH(CH₃)-, F₁=-OOC-CH₃, F₂=CH₂=C(CH₃)-C₆H₅-C(CH₃)₂-, który miał postać cieczy o lekko żółtawym zabarwieniu.

17 g otrzymanego produktu wymieszano z 20 g poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,1 g nadtlenku benzoilu i 0,1 g acetyloacetonianu cynku, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 180°C przez 20 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

P r z y k ł a d XIII.

Do kolby trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 23,81 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego przy pomocy sit molekularnych technicznego eteru diallilowego trimetylopropanu zawierającego 90% wag. eteru diallilowego trimetylopropanu o M_{cz}=214,31, a następnie dodano 0,5g laurynianu dibutylocyny i wkroplono 14,52 g (0,11 mola) izocyjanianu fenylu i prowadzono reakcję w temperaturze 70°C do zaniku pasma grupy OH w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy OH i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Następnie oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem nadmiar molowy izocyjanianu fenylu i 18,75 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,05 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,5 g laurynianu dibutylocyny, a następnie dodano stale mieszając 6,1 g trimeru izofofonodiizocyjanianu zawierającego 17,3% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 90°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 15 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ¹³C.

Uzyskano produkt zawierający 63% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru diizofonoizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie R₁=-cykloC₆H₃(CH₃)₃(CH₂)-, R₂=-CH₂-, F₁=-CH(CH₂OCH₂-CH=CH₂)₂, F₂=-C₆H₅, który miał postać średniolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

5 g otrzymanego produktu wymieszano z 12,3 g 65% roztworu poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KDH na 1 g poliestrolu) w mieszaninie rozpuszczalników ksylen/solwent-nafta 150=1/1 z dodatkiem 0,1 g nadtlenku benzoilu i 0,1 g acetyloacetonianu cynku, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 150°C przez 30 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład XIV.

Do kolby trójściennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 13 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego przy pomocy sit molekularnych metakrylanu 2-hydroksyetylu, a następnie dodano 0,05 g laurynianu dibutylocyny i 0,05 g monoeteru metylowego hydrochinonu (inhibitor reakcji polimeryzacji działający w temperaturach poniżej 70°C) i zadozowano 11,88 g (0,12 mola) izocyjanianu butylu i prowadzono reakcję w temperaturze 50°C do zaniku pasma grupy OH w widmie w podczerwieni, tj. przez 10 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy OH i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Następnie oddestylowano nadmiar molowy izocyjanianu butylu i 11,5 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,05 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójściennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,3 g acetyloacetonianu cynku, a następnie dodano stałe mieszając 4 g trimeru heksametylenodiiizocyjanianu zawierającego 21,04% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 50°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 30 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metodą rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 54,5% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenoizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1=-(\text{CH}_2)_6-$, $R_2=-(\text{CH}_2)_2-$, $F_1=-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $F_2=-\text{C}_4\text{H}_9$, który miał postać niskolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

7,9 g otrzymanego produktu wymieszano z 20 g 65% roztworu poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) w mieszaninie rozpuszczalników ksylenek/solwent-nafta 150=1/1 z dodatkiem 0,1 g nadtlenku benzoilu i 0,1 g acetyloacetonianu cynku, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 160°C przez 25 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielili się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład XV.

Do kolby trójściennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 11,6 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego przy pomocy sit molekularnych akrylanu 2-hydroksyetylu, a następnie dodano 0,05 g laurynianu dibutylocyny i 0,05 g monoeteru metylowego hydrochinonu (inhibitor reakcji polimeryzacji działający w temperaturach poniżej 70°C) i zadozowano 14,52 g (0,11 mola) izocyjanianu fenylu i prowadzono reakcję w temperaturze 50°C do zaniku pasma grupy OH w widmie w podczerwieni, tj. przez 6 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy OH i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Następnie oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem nadmiar molowy izocyjanianu fenylu i 12,4 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,05 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójściennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,3 g acetyloacetonianu cynku, a następnie dodano stałe mieszając 4 g trimeru heksametylenodiiizocyjanianu zawierającego 21,04% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 50°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 20 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metodą rezonansu magnetycznego ^{13}C .

Uzyskano produkt zawierający 54,6% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenoizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie $R_1=-(\text{CH}_2)_6-$, $R_2=-(\text{CH}_2)_2-$, $F_1=-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $F_2=-\text{C}_6\text{H}_5$, który miał postać niskolepkiej cieczy o żółtawym zabarwieniu.

8,2 g otrzymanego produktu wymieszano z 20 g 65% roztworu poliestrolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KLOH na 1 g poliestrolu) w mieszaninie rozpuszczalników ksylenek/solwent-nafta 150=1/1,

z dodatkiem 0,1 g nadtlenu benzoilu i 0,1 g acetyloacetonianu cynku, a następnie warstwę takiej mieszaniny o grubości 0,1 mm naniesiono na płytkę metalową i wygrzewano w temperaturze 170°C przez 20 minut. Przy uwzględnieniu ilości odparowanego rozpuszczalnika masa powłoki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że z powłoki nie wydzielił się niezwiązany uretan. Po zakończeniu wygrzewania otrzymano utwardzoną powłokę. Analiza utwardzonego materiału powłoki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co oznacza, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Przykład XVI.

Do kolby trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadzono 51,07 g (0,1 mola) uprzednio odwodnionego przy pomocy sit molekularnych diakrylanomonostearynianu pentaerytriolu, a następnie dodano 0,1 g oktenianu cyny i 0,1 g fenotiazyny (inhibitor reakcji polimeryzacji) i zadozowano 14,52 g (0,11 mola) izocyjanianu fenylu i prowadzono reakcję w temperaturze 60°C do zaniku pasma grupy OH w widmie w podczerwieni, tj. przez 8 godzin. W widmie w podczerwieni potwierdzono całkowity zanik pasma grupy OH i powstanie pasma C=O grupy uretanowej. Następnie oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem nadmiar molowy izocyjanianu fenylu i 32,23 g tak otrzymanego uretanu zawierającego 0,05 mola ugrupowań uretanowych i wiązania podwójne umieszczono w kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego i dodano 0,3 g oktenianu cyny a następnie dodano stale mieszając 21,67 g trimeru toluilenodiizocyjanianu zawierającego 25% grup NCO. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 50°C i reakcję prowadzono w tej temperaturze obserwując w trakcie reakcji stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. Po 24 godzinach nastąpił całkowity zanik pasma grup NCO w widmie w podczerwieni. W widmie w podczerwieni potwierdzono obecność w produkcie reakcji nowego pasma C=O ugrupowań alofanianowych. Powstawanie ugrupowań alofanianowych potwierdzono też metoda rezonansu magnetycznego ¹³C.

Uzyskano produkt zawierający 70% środka sieciującego stanowiącego sfunkcjonalizowaną wiązaniami podwójnymi rozgałęzioną pochodną alofanianową trimeru heksametylenoizocyjanianu o strukturze według wzoru 1, gdzie R₁=(CH₃)C₆H₃-, R₂=(CH₂)-, F₁=-C(CH₂OCOC₁₇H₃₅)(CH₂-OCO-CH=CH₂)₂, F₂=-C₆H₅, który miał postać wosku o żółtawym zabarwieniu.

5,4 g otrzymanego produktu wymieszano z 3 g polieterolu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 35 (mg KOH na 1 g poliestrolu) z dodatkiem 0,03 g nadtlenu benzoilu oraz 3 g talku i 1 g ditlenku tytanu otrzymując mastykę o woskowej konsystencji, która wygrzewano 40 minut w temperaturze 160°C uzyskując utwardzoną masę. Masa mastyki nie zmieniła się w trakcie wygrzewania, co oznacza, że nie wydzielił się z niej niezwiązany uretan. Analiza utwardzonej mastyki w podczerwieni potwierdziła zanik wiązań podwójnych, co dowodzi, że uretan wbudował się w strukturę powłoki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe środki sieciujące do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, będące sfunkcjonalizowanymi rozgałęzionymi alofanianowymi pochodnymi trimerów diizocyjanianów o wzorze ogólnym 1, w którym:

- R₁ oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C₆-C₁₂, lub -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-, lub -cykloC₆H₁₀-CH₂-, lub cykloC₆H₁₀-, lub -C₆H₄-, lub -cykloC₆H₃(CH₃)₃(CH₂)-, lub -(CH₃)₂C-C₆H₂-C(CH₃)₂-, lub -(CH₃)C₆H₃-, lub -(CH₃)₂-C₆H₂-, lub -C₆H₄-C₆H₄-, lub -(OCH₃)C₆H₄-C₆H₄(OCH₃)-

- R₂ oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony C₁-C₉, lub łańcuch -(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-, w którym x = 1-40;

- F₁ oznacza ugrupowanie R₄R₅C=CR₃-, w którym R₃ oznacza H, CH₃, -C₆H₅, R₄ oznacza H, CH₃ a R₅ oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony C₁-C₈, lub ugrupowanie epoksydowe -(CH-CH₂)O, lub łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony C₁-C₁₈, lub -C₆H₅, lub -C₆H₄-R₆ gdzie R₆ oznacza łańcuch alifatyczny nasycony lub nienasycony C₁-C₁₈, lub cykloC₆H₁₁, lub łańcuch alifatyczny C₁-C₅ częściowo lub całkowicie podstawiony atomami fluoru, lub ugrupowanie -NR₇R₈, w którym R₇ i R₈ oznaczają łańcuchy alifatyczne nasycone C₁-C₄, lub ugrupowanie -O-CH=CH₂, lub ugrupowanie -OOC-CH=CH₂, lub ugrupowanie -OOC-C(CH₃)=CH₂, lub ugrupowanie -O-R₉, lub -OOC-R₉ gdzie R₉ oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C₁-C₄, lub ugrupowanie -CH(CH₂OCH₂-CH=CH₂)₂, lub ugrupowanie -C(CH₂OCOC₁₇H₃₅)(CH₂-OCO-CH=CH₂)₂;

- F_2 oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_9 , lub $CH_2=C(CH_3)-C_6H_5-C(CH_3)_2-$, lub $-C_6H_5$, lub $-cykloC_6H_{11}$, lub ugrupowanie $-R_{10}-Si(OR_{11})_3$, w którym R_{10} oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_6 a R_{11} oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_4 .

2. Sposób wytwarzania nowych środków sieciujących do kompozycji poliuretanowych utwardzalnych w podwyższonej temperaturze, będących sfunkcjonalizowanymi rozgałęzionymi alofanianowymi pochodnymi trimerów diizocyjanianów o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że związek otrzymany w wyniku reakcji alkoholu i monoizocyjanianu, zawierający w cząsteczce ugrupowanie uretanowe $-NH-COO-$ i co najmniej jedno wiązanie podwójne $C=C$, lub ugrupowanie epoksydowe $-(CH-CH_2)O$, lub grupę alkoksylanową $-Si(OR)_3$ gdzie R oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_4 , poddaje się reakcji z trimerem diizocyjanianu w stosunku molowym grup uretanowych do grup izocyjanianowych wynoszącym od 1:1 do 3:1, korzystnie od 1,2:1 do 2,2:1, w temperaturze od $50^\circ C$ do $180^\circ C$, korzystnie od $60^\circ C$ do $120^\circ C$, w obecności organicznych związków cyny lub cynku jako katalizatorów.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako alkohole do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i wiązanie podwójne $C=C$, stosuje się alkohol allilowy, 5-heksen-1-ol, eter winylowo-4-hydroksybutylowy, akrylan 2-hydroksyetylu, metakrylan 2-hydroksyetylu, eter diallilowy trimetylopropanu, geraniol, monometakrylan glikolu polietylenowego.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako alkohol do otrzymywania związków zawierających ugrupowanie uretanowe i ugrupowanie epoksydowe $-(CH-CH_2)O$ stosuje się glicydol.

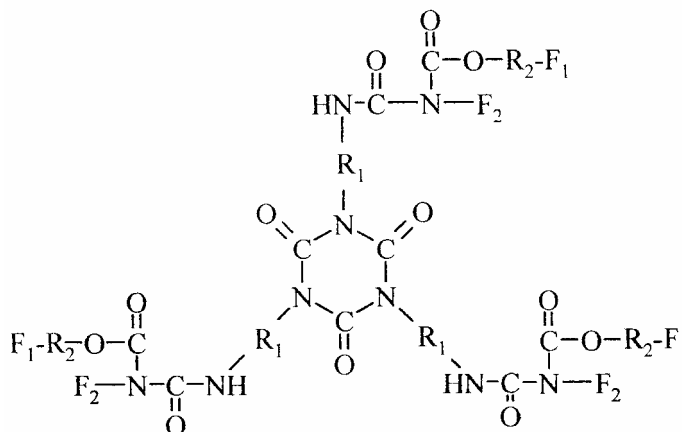
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako monoizocyjanian do otrzymywania związków zawierających ugrupowanie uretanowe i wiązanie podwójne $C=C$ stosuje się izocyjanian 3-izopropenylo- α - α -dimetylobenzylu.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako monoizocyjanian do otrzymywania związków zawierających w cząsteczce ugrupowanie uretanowe i grupę alkoksylanową $-Si(OR)_3$, w której R oznacza łańcuch alifatyczny nasycony C_1-C_4 , stosuje się 3-izocyjanianopropylotrimetoksylan.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się oktenian cyny lub dibutyloauryniancyny.

8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się acetyloacetonian cynku.

Rysunek



Wzór 1