

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

99752

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

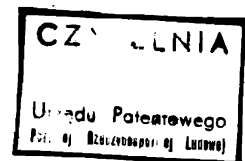
Zgłoszono: 07.11.75 (P. 184575)

Pierwszeństwo: 08.11.74 Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 18/24



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Uniroyal Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone  
Ameryki)

## Sposób wytwarzania poliuretanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania utwardzalnego, ciekłego i bezrozpuszczalnikowego tworzywa poliuretanowego.

Pożądane są ciekłe układy polimerowe o długim okresie przydatności w temperaturze pokojowej, dające się jednak aktywować przez ogrzewanie, ulegając w miarę potrzeby szybkiemu utwardzeniu. Katalizatorem, który w mieszankach z ciekłych poliuretanów opartych na aromatycznym izocyjanianie MDI (4,4'-dwuizocyjanian dwufenylometanu) zapewnia przedłużony okres przydatności wynoszący około 30 minut w temperaturze pokojowej przy szybkości utwardzania w temperaturze 190,5°C wynoszącej 1 minutę jest propianian fenylortęciowy. Niestety to połączenie długiego okresu przydatności z krótkim czasem utwardzania nie daje się osiągnąć wówczas, gdy katalizator rtęciowy stosuje się w odniesieniu do izocyjanianów alifatycznych koniecznych do wytwarzania poliuretanów odpornych na działanie światła.

Tkaniny powlekane uretanem wytwarza się zwykle, stosując albo roztwór albo samą 100% mieszanę poliuretanową nie posiadającą odporności na działanie światła, otrzymaną przy użyciu poliizocyjanianów aromatycznych. W układach takich w czasie użytkowania następuje zmiana zabarwienia, powodowana reakcjami jakim ulega aromatyczny poliizocyjanian pod wpływem światła.

Dostępne są układy odporne na działanie światła, w postaci roztworów w rozpuszczalnikach, oparte

2

na całkowicie przereagowanych polimerach z poliizocyjanianów alifatycznych, jednak trudności związane z obecnością rozpuszczalnika, takie jak koszt, zanieczyszczenie, względy bezpieczeństwa, odzyskiwanie rozpuszczalnika powodują, że takie układy są nieprzydatne. W związku z tym istnieje zapotrzebowanie na ciekłe bezrozpuszczalnikowe układy poliuretanowe, odporne na działanie światła. Požadane jest, aby takie ciekłe układy bezrozpuszczalnikowe dawały się przerabiać na znanych urządzeniach do odlewania tworzyw winylowych lub do powlekania tkanin. Wymaga to katalizatora, zapewniającego zarówno długi okres przydatności (aby zapobiec żelowaniu podczas powlekania, umożliwić opróżnienie urządzenia i jego łatwe czyszczenie) jak i szybkie utwardzanie w zwykłe stosowanej temperaturze (na przykład 1 minuta w 148,9—204,4°C) aby skrócić konieczny czas przebywania w suszarce.

Katalizatory rtęciowe znajdujące zastosowanie do wytwarzania izocyjanianów aromatycznych są nieskuteczne w przypadku izocyjanianów alifatycznych, dając błonkę słabą i niewłaściwie utwardzoną. Ponadto, katalizatory rtęciowe są niebezpieczne dla zdrowia i ich stosowanie jest ograniczone. Stwierdzono, że nie są także skuteczne katalizatory aminowe o opóźnionym działaniu. Z drugiej strony znane katalizatory cynowe takie jak dwulaurynian dwubutylocyny i oktenian cyny dają dobrej jakości polimery uretanowe z izocyjanianów alifatycznych.

Reakcja jest jednak bardzo szybka i uzyskuje się okres przydatności poniżej 15 minut, co jest nie do przyjęcia w operacjach fabrycznych, prowadzonych w znany sposób.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 392 128 znane jest stosowanie jako katalizatora do wytwarzania poliuretanów związków cynoorganicznych, mających co najmniej jedno wiązanie między atomem węgla i cyny, a ponadto wiązania cynachlorowic, wodór, tlen, siarka, azot lub fosfor. Przykładem tego typu związków jest bis(oktylotrioglikolan)dwubutylocyny. Jednakże katalizatory te powodują bardzo szybkie utwardzanie tworzywa w temperaturze pokojowej.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 391 091 znane jest stosowanie różnych związków cynoorganicznych, w tym merkaptidów jako katalizatorów utwardzania przy wytwarzaniu poliuretanów. Jednak czas żelowania w temperaturze pokojowej wynosi w tym przypadku 70—130 sek.

Wynalazek oparto na nieoczekiwanym odkryciu, że w odpornej na działanie światła bezrozpuszczalnikowej mieszance elastomeru uretanowego, opartej na izocyjanianie alifatycznym, organiczny związek tiocynowy zawierający siarkę przyłączoną bezpośrednio do cyny stanowi katalizator aktywowany działaniem ciepła, zapewniający długi okres przydatności w temperaturze pokojowej w połączeniu z szybkim utwardzaniem w podwyższonej temperaturze, pozwalając wytworzyć folię, powłokę, odlew itp. o doskonałych właściwościach fizycznych. Jest to szczególnie nieoczekiwane ze względu na fakt, że ten sam organiczny związek tiocynowy zawierający siarkę bezpośrednio połączoną z cyną nie zapewnia długiego okresu przydatności mieszanek uretanowych opartych na izocyjanianach aromatycznych. Katalizator taki oddziałuje na izocyjaniany aromatyczne zaledwie w ten sam sposób, jak znane katalizatory cynowe, takie jak dwulaurynian dwubutylocynowy, to znaczy że ich okres przydatności jest zbyt krótki dla praktycznego zastosowania w procesach produkcyjnych. Ograniczającą naturę nowego katalizatora podkreśla fakt, że różne związki cynoorganiczne zawierające siarkę, w strukturze organicznej, nie związaną bezpośrednio z atomem cyny, w ogóle nie wywierają wpływu katalitycznego na przedmiotowy układ uretanowy, to znaczy układ taki nie ulega utwardzeniu w ciągu 3 minut w suszarce w temperaturze 176,7°C.

Katalizator aktywowany działaniem ciepła, stosowany w sposobie według wynalazku i zapewniający otrzymanie ciekłej mieszanki poliuretanowej posiadającej okres przydatności w temperaturze pokojowej wynoszący co najmniej 25 minut i jednocześnie ulegającej szybko utwardzeniu w podwyższonej temperaturze stanowi tiocynowy związek organiczny zawierający siarkę związaną z cyną o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik organiczny, zwłaszcza rodnik węglowodorowy, korzystnie rodnik alkilowy zawierający 3—10 atomów węgla; R<sup>1</sup> oznacza rodnik organiczny, zwłaszcza rodnik węglowodorowy taki jak rodnik alkilowy zawierający 4—20 atomów węgla lub rodnik inny niż rodnik węglowodorowy, taki jak rodnik o ogólnym

wzorze  $-R^2-COOR^3$ , w którym R<sup>2</sup> oznacza na przykład grupę  $(CH_2)_n$  przy czym n oznacza liczbę całkowitą 1—5, a R<sup>3</sup> oznacza na przykład rodnik alkilowy zawierający 4—18 atomów węgla, X oznacza 0 lub 1, a oznacza 2 lub 3, b oznacza 1 lub 2.

Przykładami takich katalizatorów są S,S-bis(izooktylotioglikolan) dwubutylocynowy [zwany także S,S-bis(izooktylmerkaptooctanem) dwubutylocynowy], S,S-bis(dodecylmerkaptid) dwubutylocynowy, S,S-bis(izooktylotioglikolan) dwu(n-oktylo) cynowy, siarczek dwubutylocynowy itp. dostępne w postaci preparatów handlowych takich jak Thermolite 31, Thermolite 20, Thermolite 831. Thermolite 66 (znaki towarowe) itp.

Zwykle jako substraty w sposobie według wynalazku stosuje się makropoliol (często makroglikol), polioliowy przedłużacz łańcucha o niskim ciężarze cząsteczkowym i poliizocyjanian alifatyczny, zwłaszcza poliizocyjanian cykloalifatyczny, tworzące wraz z katalizatorem ciekłą mieszaninę reakcyjną stanowiącą jedną partię. Jako makropoliol stosuje się dowolny znany makropoliol nadający się do wytwarzania termoplastycznych poliuretanów typu polieteru lub poliesteru bądź poliuretanów typu mieszanego.

Ciężar równoważnikowy polioliu wynosi zwykle 100—3000, korzystnie 500—2000. Często ma on liczbę wodorotlenową 20—600, korzystnie 30—120 (zwłaszcza w przypadku poliuretanów nadających się do powlekania tkanin).

Do makropolioli typu polieteru należą jak wiadomo, glikole polioksyalkilenowe [na przykład glikol polioksyetylenowy, glikol polioksypropylenowy, glikol polioksyeterometylowy itd.] i wyższe: poliole poliestrowe, takie jak triole, na przykład polioksypropylenotriol, w tym także poliole polieterów o liczbie grup funkcyjnych większej niż 3 [na przykład poli (produkty addycji tlenu propylenu i pentaerytrytów) poli (produkty addycji tlenu propylenu i sorbitu)]. Korzystne są wspomniane poprzednio polieteroglikole. Można też wymienić takie ciekłe polieteropoliole jak glikol polioksypropylenowo-polioksyetylenowy, produkt addycji polioksypropylenu i trójmetylopropanu, produkt addycji polioksypropylenu-polioksyetylenu i trójmetylopropanu, produkt addycji polioksypropylenu i heksanotriolu-1,2,6 oraz produkt addycji polioksypropylenu i gliceryny.

Makropoliole typu poliesteru są dobrze znane w technice i nie wymagają tu szczegółowego opisanie. Zrozumiałe jest, że należą do nich poliestry o przedłużonym łańcuchu, otrzymane z glikolu (na przykład glikolu etylenowego i/lub propylenowego) i nasyconego kwasu dwukarboksylowego (na przykład kwasu adypinowego).

Przykładowymi takimi związkami, są glikol poliadiypinianu etylenowego, glikol poliadiypinianu propylenowego, glikol poliadiypinianu butylenowego, glikol polikaprolaktonu, glikol poli(adypinianofalenu) etylenowego, glikol polisebacynianu neopentylenowego itd. Do ciekłego poliesteru można dodawać także niewielkie ilości trioli, takich jak trójmetylopropan lub trójmetyloetan. Można stosować także poliole poliestrowe o trzech lub więcej grupach funkcyjnych (na przykład glicerydy kwasu

12-hydroksystearynowego). Do odpowiednich polieteropolioli należą też produkty otrzymane w reakcji przedłużenia łańcucha dowolnego z niżej wymienionych związków z takimi kwasami dwukarboksylowymi, jak kwas adypinowy, kwas bursztynowy, kwas glutarowy, kwas azelainowy, kwas sebacynowy, kwas malonowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy, kwas ftalowy, kwas izoftalowy, kwas tereftalowy, kwas czterochloroftalowy, kwas chloroendikowy, ich bezwodniki lub halogenki. Można stosować też mieszaniny tych kwasów.

Jeśli chodzi o stosowane poliizocyjaniany, to pod pojęciem „poliizocyjanianu alifatycznego” rozumie się poliizocyjaniany zawierające otwarty łańcuch, poliizocyjaniany cykloalifatyczne i poliizocyjaniany aryloalifatyczne. Do przykładowych poliizocyjanianów alifatycznych należą 1,4-czterometylenodwuiizocyjanian, 1,6-sześciometylenodwuiizocyjanian, 1-metylo-2,4- i 1-metylo-2,6 dwuiizocyjanianocykloheksan i ich mieszaniny, dwuiizocyjanian p-ksylenu i dwuiizocyjanian m-ksylenu (XDI) oraz ich mieszaniny, 4,4'-dwuiizocyjanianodwucykloheksylometan (uwodorniony MDI, zwany także HMDI lub dwu(4-izocyjanianocykloheksylo)-metan, dwuiizocyjanian izofofonu, 2,2,4- i 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuiizocyjanian, lub wszelkie inne znane alifatyczne poliizocyjaniany, stosowane zwykle do wytwarzania poliuretanów. Korzystnymi poliizocyjanianami alifatycznymi są HMDI, dwuiizocyjanian izofofonu i mieszaniny dwuiizocyjanianu p-ksylenu i m-ksylenu.

Jak wspomniano, w skład mieszaniny reakcyjnej wchodzi także przedłużacz łańcucha. Stosuje się dowolny znany przedłużacz łańcucha. Tak więc, do odpowiednich przedłużaczy łańcucha należą poliole o niskim ciężarze cząsteczkowym (w odróżnieniu od opisanych poprzednio makropolioli), a zwłaszcza diole i triole, takie jak butanodiol-1,4, eter hydrochinonowo-bis(2-hydroksyetylowy) glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol propylenowy, glikol dwupropylenowy, glikol heksylenowy, 2-metylo-2-etylo-propanodiol-1,3, 2-etyloheksanodiol-1,3, pentanodiol-1,5, siarczek  $\beta$ -hydroksyetylu, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, glikol neopentylowy, 1,2-dwumetylocyklopentanodiol-1,2, trójmetylopropan, trójmetyloetan, butanotriol-1,2,4, heksanotriol-1,2,6, pentaerytryt, dwupentaerytryt, trójpentaerytryt, anhydroaneahepitol, mannitol, sorbit, metyloglikozyd itp. Korzystnymi przedłużaczami łańcucha są alkanodiole zawierające 3—6 atomów węgla.

Poliole i poliizocyjaniany stosuje się w mieszaninie w takich wzajemnych proporcjach, aby stosunek wszystkich grup NCO: grup OH wynosił 0,90 : 1—1,1 : 1, korzystnie 1 : 1. Stosunek równoważnikowy przedłużacza łańcucha do makropolioli powinien zawierać się w granicach 1 : 1—3 : 1.

Organiczny związek tiocynowy stosuje się w ilości skutecznie katalizującej żelowanie i utwardzanie (przedłużenie łańcucha) opisanej mieszaniny. W tym celu często stosuje się 0,1—0,5 części organicznego związku tiocynowego na 0,1 równoważnik makropolioli, choć można stosować także inne ilości tego związku.

Wytworzona sposobem według wynalazku mie-

szanka poliuretanowa jest więc mieszkanką ciekłą, którą transportuje się i przerabia przy użyciu sposobu postępowania i na urządzeniach stosowanych zwykle do przerobu, na przykład plastizoli winylowych. Ponieważ mieszanina w temperaturze pokojowej jest trwała w ciągu co najmniej 25 minut, można ją stosować bez obawy przedwczesnego żelowania lub zestalania, co mogłoby powodować zanieczyszczanie urządzeń i przeszkadzać we właściwym przebiegu operacji kształtowania, takich jak odlewania, powlekanie, pokrywanie lub wtrysk. Dla mieszanek wytworzonych sposobem według wynalazku, zwłaszcza dla tych, w których stosuje się poliole o wyższym ciężarze cząsteczkowym a jako przedłużacze łańcucha diole o wyższym ciężarze cząsteczkowym, takie jak heksanodiol-1,6, możliwe jest osiągnięcie nawet dłuższego okresu przydatności, wynoszącego na przykład w temperaturze pokojowej do trzech godzin.

Tworzywo poliuretanowe wytworzone sposobem według wynalazku znajduje szczególnie korzystne zastosowanie do wytwarzania tkanin powleczonych uretanem. W typowym sposobie wytwarzania tkaniny powleczonej poliuretanem, bezrozpuszczalnikową ciekłą poliuretanową mieszkankę nakłada się na powierzchnię nośnika papierowego łatwo oddzielającą się od nałożonej warstwy a następnie wystawia na działanie ciepła wystarczająco długo aby osiągnąć częściowe żelowanie warstwy poliuretanowej do tego punktu, kiedy zaczyna się ona kleić przy dotknięciu. Wówczas doprowadza się do zetknięcia tkaniny, która ma być powleczona, z tą klejącą powierzchnią, używając tylko takiego nacisku, jaki jest konieczny do zapewnienia zetknięcia tych powierzchni. Pod wpływem dalszego ogrzewania powłoka poliuretanowa ulega dalszej reakcji, stając się wystarczająco utwardzona aby mogła być transportowana bez uszkodzenia. Zwykle powłokę nadającą się do transportowania uzyskuje się przez ogrzewanie jej w ciągu 30 sekund do 3 minut do temperatury 148,9—190,5°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej z powleczonej tkaniny zdziera się łatwo oddzielający się papierowy nośnik mieszanek poliuretanowej. Otrzymana powłoka, chociaż może być znacznie cieńsza od znanych powłok winylowych, pozostaje w całości na powierzchni tkaniny i nie jest w znaczniejszym stopniu wchłonięta przez tkaninę. Ostatecznie utwardzony produkt ma właściwości polimeru uretanowego o dobrej jakości i wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, dobrym wydłużeniu i module oraz wysokiej wytrzymałości na rozdzielanie. Jest on odporny na pękanie nawet w niskiej temperaturze. Produkt jest odporny na działanie światła, nie zmienia zabarwienia i nie nabiera kruchości nawet po długiej ekspozycji w przyrządzie do badania odporności na wpływy atmosferyczne, w przyrządzie do mieszania odporności zabarwienia na działanie światła zwanym fadeometrem i w warunkach otoczenia. Chociaż produkt opisano jako utwardzony, jest on zwykle termoplastyczny (przedłużanie łańcucha) i nie jest usieciowany w tym sensie, w jakim termoutwardzalne poliuretany zakończone grupami izocyjanianowymi byłyby usieciowane działaniem wilgoci lub innego dwufunkcyjnego środka utwardzającego.

Gdy pożądaną jest pewne usieciowanie, można wprowadzić środek sieciujący taki jak trójmetylopropan lub inną substancję o funkcyjności większej niż 2. Mieszaną nie zawiera rozpuszczalnika, lecz stanowi w 100% mieszaninę składników do wytworzenia jednej partii stałego uretanu. Mieszaną ta jest oczywiście niepodobna do mieszanek do wytwarzania pianki poliuretanowej, od której żąda się szybkiego żelowania po zmieszaniu tak aby uwięzić gaz, uwalniany w operacji spieniania.

Oprócz przydatności do wytwarzania powlekanych tkanin, mieszanek wytworzonych sposobem według wynalazku nadają się do takich celów jak wytwarzanie beżnośnikowej folii metodą odlewania lub odlewanie przedmiotów o innych poświadanych kształtach, na przykład metodą odlewania obrotowego jak również metodą formowania wtryskowego itp. Długi okres przydatności mieszanek pozwala uniknąć przedwczesnego żelowania podczas operacji powlekania lub kształtowania, zapewniając dość czasu na ustawienie urządzenia, operowanie formami itd. oraz pozwala na łatwe oczyszczenie form i urządzeń z nadmiarów lub pozostałości materiału, takich jak pozostałości materiału na powierzchniach urządzenia.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych ilustrujących go bardziej szczegółowo przykładach wykonania.

Przykład I. Miesza się dokładnie razem następujące składniki:

|                                         | części wagowe |
|-----------------------------------------|---------------|
| Poliol poliestrowy                      | 124,4         |
| Butanodiol-1,4                          | 13,5          |
| Silikonowy środek powierzchniowo-czynny | 2,0           |
| Katalizator                             | 0,2           |
| HMDI                                    | 54,0          |

Poliol poliestrowy stanowi kopolimer kwasu adypinowego lub kwasu izoftalowego z butandiolem-1,4, i ma liczbę wodorotlenową 47. Silikonowy środek powierzchniowo-czynny stanowi kopolimer blokowy siloksano-oksyalkilenowy, opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 377 296 i dostępny w handlu pod nazwą DC-190 (znak towarowy). Katalizator stanowi S,S-bis(izooktylomerkaptocetan) dwubutylocynowy dostępny na rynku pod nazwą Thermolite 31 (znak towarowy). HMDI oznacza uwodorniony MDI, to znaczy 4,4'-dwiizocyjanianodwucykloheksylometan, dostępny w handlu pod nazwą Hylene W (znak towarowy). Całkowity stosunek równoważnikowy NCO : OH wynosi 1,04 : 1, stosunek równoważnikowy niskocząsteczkowego diolu do polioliu poliestrowego wynosi 3 : 1. Otrzymana ciepla mieszanina ma okres przydatności w temperaturze pokojowej (około 22°C) wynoszący 60 minut. Mieszaninę tą nakłada się na powierzchnię do odlewania, tworząc folię o grubości 0,152 mm, która ulega żelowaniu w ciągu 1 minuty w temperaturze 190°C, po czym można ją transportować bez uszkodzenia. Po starzeniu w ciągu tygodnia w temperaturze pokojowej stała folia elastomeryczna wykazuje następujące właściwości.

Wytrzymałość na rozciąganie 497,72 kg/cm<sup>2</sup>  
Wydłużenie przy zerwaniu 390%

Kruchość w niskiej temperaturze (−40°C)

nie pęka

Moduł przy wydłużeniu 100%

88,09 kg/cm<sup>2</sup>

Wygląd próbki po 500 godzinach ekspozycji w przyrządzie do badania odporności na wpływy atmosferyczne

nie występuje zmiana zabarwienia ani próbka nie staje się krucha

Wygląd próbki po 500 godzinach ekspozycji w fadeometrze

nie występuje zmiana zabarwienia ani próbka nie staje się krucha

Przykład II. Przykład ten ilustruje wytwarzanie powlekanej tkaniny. W tym przypadku stosuje się układ polieterowy, oparty na glikolu polieteru czterometylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 1000.

|                                         |       |
|-----------------------------------------|-------|
| PTMG 1000                               | 50,0  |
| Butandiol-1,4                           | 6,75  |
| Silikonowy środek powierzchniowo-czynny | 2,0   |
| Thermolite 31                           | 0,2   |
| Hylene W                                | 32,75 |

Składniki miesza się dokładnie i nakłada na znanej powlekarce typu noża nad walcem w postaci cienkiej folii (0,1 mm) na powierzchni papieru łatwo oddzielającego się od nałożonej warstwy, po czym przechodzi ona przez suszarkę, w której przebywa w ciągu 30 sekund w temperaturze 148,9°C. Przy użyciu odpowiedniego urządzenia do laminowania na kleistą, częściowo utwardzoną powłokę poliuretanową nakłada się drapaną tkaninę (drapaną stroną ku dołowi). Tak przygotowany produkt przechodzi następnie w ciągu 30 sekund przez drugą suszarkę, w której panuje temperatura 177°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej (na przykład do temperatury 22,2°C dzięki przejściu przez układ bębnowych chłodzących) tkaninę powleczoną poliuretanem odrywa się w sposób ciągły od papieru i związa w rolki.

Powłoka poliuretanowa opisana w tym przykładzie ma następujące typowe właściwości:

|                                         |                           |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| Wytrzymałość na rozciąganie             | 337,44 kg/cm <sup>2</sup> |
| Wydłużenie przy zerwaniu                | 350%                      |
| Moduł przy wydłużeniu 100%              | 73,81 kg/cm <sup>2</sup>  |
| Kruchość w niskiej temperaturze (−40°C) | nie pęka                  |

Wygląd próbki po 500 godzinach ekspozycji w fadeometrze

nie występuje zmiana zabarwienia ani próbka nie staje się krucha

Okres przydatności (okres czasu do osiągnięcia przez mieszaną lepkości 50 000 cP) wynosi 50 minut.

Przykład III. Sporządza się szereg mieszanek o następującym składzie:

|                                         | części |
|-----------------------------------------|--------|
| Poliol poliestrowy                      | 86,5   |
| Heksanodiol-1,6                         | 7,4    |
| Silikonowy środek powierzchniowo-czynny | 3,0    |
| Hylene W                                | 29,5   |
| Katalizator                             | 0,2    |

Jako polioli poliestrowy stosuje się ester kwasu adypinowego/kwasu izoftalowego z heksanodiol-1,6 o liczbie wodorotlenowej 65.

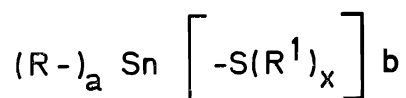
Jako katalizator stosuje się różne związki, za-

W temperaturze 38°C mieszanka wytworzona sposobem według wynalazku zawierająca katalizator A w zasadzie nie wykazuje wzrostu lepkości nawet po 25 minutach, po którym to okresie czasu lepkość zaczyna wzrastać ze zwiększoną prędkością, osiągając w temperaturze 38°C lepkość 50 000 cP w ciągu około 50 minut.

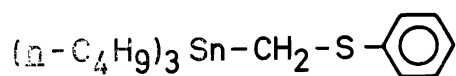
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się S,S bis(izooktyloctioglikolan)dwubutylocynowy, S,S-bis(dodecylomerkapa-

tyd)dwubutylocynowy, S,S-bis(izooktylotioglikolan)  
 dwu(n-oktylo)cynowy lub siarczek dwubutylocy-  
 nowy.

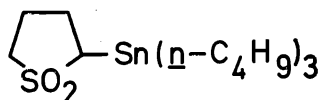
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
 jako przedłużacze łańcucha stosuje się butandiol-1,4  
 lub heksanodiol-1,6.



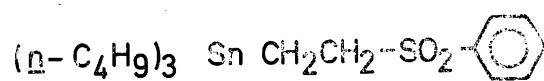
Wzór 1



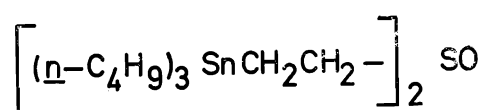
Wzór 2



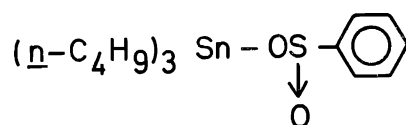
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6