

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

68718

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

Kl. 39b<sup>5</sup>,20/10

Zgłoszono: 19.X.1968 (P 129 618)

Pierwszeństwo: 20.X.1967 Niemiecka  
Republika  
Federalna

MKP C08g 20/10

Opublikowano: 15.XI.1973

CZYTELNIA

UKD  
Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Heinrich Gilch, Kurt Schneider,  
Hermann Schnell

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

## Sposób wytwarzania poliamidów piankowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednorodnych i drobnoporowatych poliamidów piankowych przy dodatku środków regulujących porowatość.

Znany jest sposób otrzymywania poliamidów piankowych, polegający na wdmuchiwnianiu gazu obojętnego w czasie aktywowanej jonowej polimerizacji laktanów lub dodaniu do mieszaniny reakcyjnej substancji wydzielających gazy, np. azydów lub substancji odparowujących w temperaturze reakcji. Wadą tego sposobu jest jego zła powtarzalność oraz gruboporowatość i niejednorodność otrzymywanych pianek.

Wiadomo również, że nadmiar izocyjanianu, ponad ilość stosowaną przy wytwarzaniu dużych kształtek, działa jednocześnie jako środek porotwórczy i jako aktywator w obecności określonych katalizatorów, np. mrówczanu sodu lub borowodorku sodu. Przy stosowaniu borowodorków metali alkalicznych z uwagi na dużą szybkość reakcji, stosuje się zwłaszcza sposób „dwuaparatowy”. Wadą tego sposobu są duże koszty aparatury. Przy stosowaniu katalizatorów jak mrówczan sodu i izocyjanianu lub związku dającego izocyjanian jako aktywatorów i środków porotwórczych składniki miesza się razem i spienia przez ogrzanie. Otrzymuje się jednorodne i drobnoporowate tworzywa piankowe tylko przy stosowaniu mieszania. Mieszadło wyciąga się ze stopu na krótko przed jego zestaleniem.

2

Wadą tego sposobu jest przede wszystkim trudność spieniania skomplikowanych kształtek. Ponadto sposób ten jest mało przydatny do ciągłego wytwarzania pianek.

Znane jest również stosowanie blokowych polimerów organosiloksanoksyalkilenowych jako środków regulujących porowatość przy wytwarzaniu piankowych poliuretanów. Wiele podanych polimerów nie wykazuje trwałości na powietrzu, częściowo hydrolizują już przy temperaturze pokojowej pod działaniem wilgoci zawartej w powietrzu. Przy wytwarzaniu poliamidów piankowych z laktamów w wyniku jonowo aktywowanej polimerizacji stosuje się temperatury powyżej 140°C.

Przy całym szeregu układów katalizator-aktywator spieniania przeprowadza się nawet przy temperaturze około 200°C. Dla otrzymania anionu laktamu, wywołującego polimerizację, masa reakcyjna musi być zasadowa. Należy oczekiwać że polimery blokowe organosiloksanoksyalkilenowe nie są trwałe w warunkach jonowej polimerizacji.

Stwierdzono nadspodziewanie że dodatek nieznacznych ilości polimerów blokowych organosiloksanoksyalkilenowych przy polimerizacji laktamów za pomocą aktywatorów i katalizatorów, połączonej ze spienieniem, znacznie obniża wielkość porów, ujednolica natomiast rozrzut wielkości porów. Przy stosowaniu silnych zasad jako katalizatorów, np. laktamu sodowego lub borowodorku sodu, po-

limeryzacja jest zahamowana przy stężeniach powyżej 0,3% wagowych.

Korzystne stężenia dla silnych zasad zawierają się w granicach 0,005–0,1% wagowych. Przy słabych zasadach, jak np. sole metali alkalicznych kwasów karboksylowych można stosować także wyższe stężenia, przykładowo w ilościach do 5% wagowych. Stosuje się w sposobie według wynalazku jako środki regulujące porowatość organosiloksany i polimery blokowe oksyalkilenowe przykładowo opisane w opisie patentowym W. Brytanii 923403, zwłaszcza związki o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają alifatyczne lub cykloalifatyczne rodniki węglowodorowe o 1–8 atomach węgla, zawierające ewentualnie jedną lub kilka grup funkcyjnych lub podstawione chlorowcem, R'' oznacza alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik węglowodorowy o 1–8 atomach węgla, zawierający jedną lub kilka grup funkcyjnych lub podstawiony chlorowcem, p, q i r oznaczają liczby 2–15,  $(C_4H_{2n}O)_{22}$  oznacza blok polioksyalkilenowy o 10–50 elementach oksyalkilenowych, np. blok polioksypropylenowy lub polioksybutylenowy.

Korzystnie blok  $(C_4H_{2n}O)_Z$  stanowi mieszaninę elementów oksyetylenowych i oksypropylenowych o około 17–19 elementach oksyetylenowych i 11–15 elementach oksypropylenowych. Korzystnie p, q i r każdorazowo oznaczają liczbę 6. Zwłaszcza korzystnym środkiem do regulowania porowatości jest związek o wzorze 2, w którym  $(C_4H_{2n}O)_Z$  oznacza 17 elementów oksyetylenowych i 15 elementów oksypropylenowych. Przy tak zwanym jednoaparatomowym spienianiu, polegającym na łącznym ogrzewaniu składników do temperatury reakcji, polimery blokowe organosiloksanoksyalkilenowe można wprowadzić krótko przed polimeryzacją. Można je również wprowadzić do mieszanin spienialnych, stosowanych dopiero po dłuższym magazynowaniu. Przy spienianiu dwuoperacyjnym środki do regulowania porowatości dodaje się korzystnie do stopu aktywator-laktem lub stopu katalizator-laktam.

Jako aktywatory jonowej polimeryzacji można stosować następujące związki: N-acylolaktamy, np. N-acetylokaprolaktam i N-karbalkoksykaprolaktam, izocyjaniany jak dwuizocyjanian sześciometylenu i izocyjanian fenylu i addukty izocyjanianów z laktamami jak sześciometyleno-6-bis-karbamidokaprolaktam, korzystnie izocyjanian lub związki wydzielające izocyjanian. Jako środek porotwórczy można stosować nadmiar izocyjanianu lub substancje porujące przy temperaturze reakcji lub produkty wydzielające gazy jak azydki.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 70 g kaprolaktamu, 4 g dwuizocyjanianu sześciometylenu, 0,03 g polimeru blokowego organosiloksano-

ksyalkilenowego etylo-tris-(polidwumetylosiloksano-polioksyetyleno-oksypropyleno)-silanu o wzorze 2, w którym  $(C_{12}H_{2n}O)_Z$  oznacza 17 elementów oksyalkilenowych i 15 elementów oksypropylenowych ogrzano do 200°C i do tej mieszaniny wprowadzono przy szybkim mieszaniu stop 30 g kaprolaktamu i 0,5 g borowodorku sodu ogrzany do 80–100°C. Mieszało natychmiast usunięto. Otrzymano drobnoporowaty poliamid piankowy.

Przykład II. Postępowano według przykładu I wprowadzając 0,15 g polimeru blokowego organosiloksanoksyalkilenowego. Polimeryzacja nie rozpoczęła się.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z 100 g kaprolaktamu, 4 g dwuizocyjanianu sześciometylenu, 0,75 g mrówczanu sodu i 0,03 g polimeru blokowego organosiloksanoksyalkilenowego z przykładu I ogrzano przy mieszaniu do temperatury 200°C. Po dwóch minutach powstała drobnoporowata pianka o ciężarze właściwym 0,25.

Przykład IV. Postępowano według przykładu III stosując natomiast 0,15 g polimeru z przykładu I. Po 2½ minutach powstał drobnoporowaty poliamid piankowy o ciężarze właściwym 0,24. Pianka pod względem wielkości porów i jednorodności nie różni się od pianki wytworzonej według przykładu III.

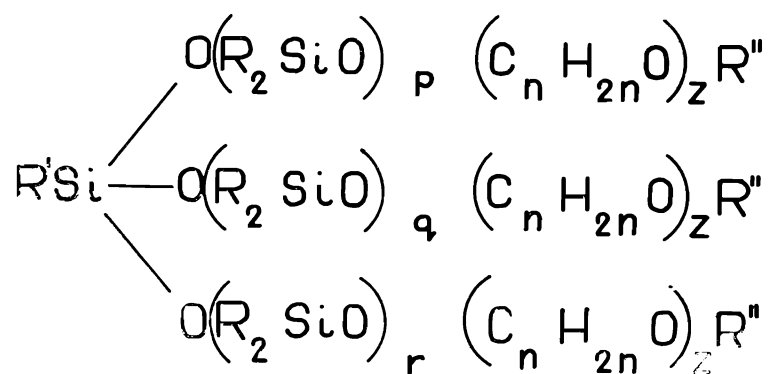
Przykład V. Postępowano według przykładu I bez dodatku polimeru blokowego organosiloksanoksyalkilenowego. Otrzymano gruboporowaty poliamid piankowy o ciężarze właściwym 0,14. Przeciętna średnica porów pianki jest dziesięciokrotnie większa od średnicy porów pianki otrzymanej według przykładu I i jest znacznie mniej równomierna.

Przykład VI. Postępowano według przykładu III bez dodatku polimeru blokowego organosiloksanoksyalkilenowego. Otrzymano piankę o ciężarze właściwym 0,30. Przeciętna średnica porów poliamidu piankowego jest około 15-krotnie większa od przeciętnej średnicy porów poliamidu piankowego otrzymanego według przykładu III. Ponadto pianka jest mniej jednorodna.

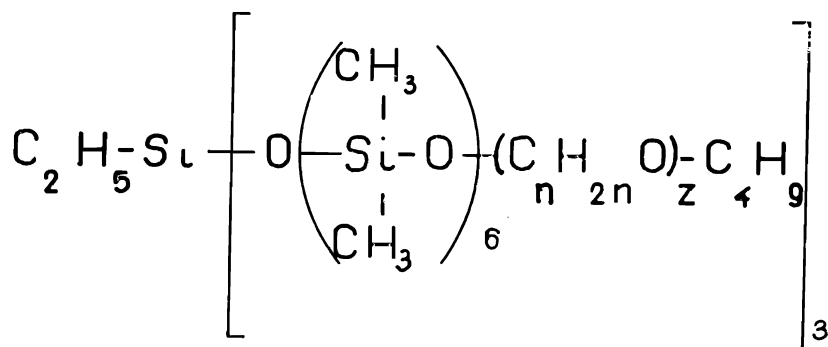
#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów piankowych przez polimeryzację laktamów i spienianie, **znamienny tym**, że polimeryzację i spienianie prowadzi się w obecności polimerów blokowych organosiloksanoksyalkilenowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny składającej się z laktamu, aktywatora i katalizatora wprowadza się 0,005–5% wagowych polimeru blokowego organosiloksanoksyalkilenowego w stosunku do mieszaniny.



WZÓR 1



WZÓR 2