

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 130 464

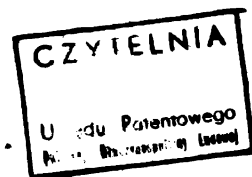
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 12 29 (P. 228811)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 07 05

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14



Int. Cl.³ C08G 18/08
C09K 3/10

Twórcy wynalazku: Janusz Kozakiewicz, Barbara Igielska, Zofia Pogorzelska,
Dorota Chojecka, Andrzej Orzechowski, Andrzej Lendzion

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania jednoskładnikowych wysokoelastycznych kitów poliuretanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednoskładnikowych wysokoelastycznych kitów poliuretanowych utwardzających się wilgocią z powietrza przeznaczonych zwłaszcza dla budownictwa.

Znane są sposoby wytwarzania jednoskładnikowych elastycznych kitów silikonowych oraz dwuskładnikowych elastycznych kitów tiokolowych, silikonowych i poliuretanowych. Kity dwuskładnikowe wymagają jednak kłopotliwego przygotowania mieszaniny składników przed użyciem.

Znany jest też sposób wytwarzania elastycznych jednoskładnikowych kitów poliuretanowych utwardzających się wilgocią z powietrza. Metoda ta polega na mieszaniu w warunkach bezwodnych prepolimeru uretanowego zakończonego grupami izocyjanianowymi z napełniaczami mineralnymi i pigmentami takimi jak: talk, kreda, biel tytanowa. Przygotowaną w ten sposób masę stosuje się jako jednoskładnikowy kit. Proces jej otrzymywania wymaga jednak wcześniejszego przygotowania półproduktu — prepolimeru uretanowego na drodze reakcji poliaddycji polieterów lub poliestrów z dwuizocyjanianami, jest więc praktycznie dwuetapowy, a uzyskany produkt nie wykazuje dostatecznej stabilności podczas przechowywania, gdyż pewne ilości wilgoci oraz reaktywne grupy takie jak: -OH, -NH₂, -COOH zawarte zazwyczaj w niewielkich ilościach w napełniaczach, nawet po ich wysuszeniu, mogą reagować z grupami izocyjanianowymi prepolimeru powodując stopniowo, niepożądane utwardzanie się kitu w opakowaniu.

Znany jest wreszcie z opisu patentowego PRL nr 120 779 sposób wytwarzania jednoskładnikowych chemoodpornych kitów poliuretanowych, o dobrej stabilności podczas przechowywania, metodą bezpośredniej poliaddycji w mieszaninie z napełniaczami węglowymi lub mineralnymi, takimi jak: talk, mączka węglowa, mączka kwarcowa, zawierającymi dodatkowo sadzę aktywną. Kity otrzymane tym sposobem charakteryzują się jednak mimo chemoodporności dużą twardością i stosunkowo małym wydłużeniem, co ogranicza ich zastosowanie w budownictwie. W toku dalszych systematycznych badań nad poprawą własności jednoskładnikowych kitów poliuretanowych okazało się, że można otrzymać kity o znacznie zwiększonej elastyczności prowadząc proces ich otrzymywania sposobem według wynalazku.

Sposób wytwarzania w procesie poliaddycji polieterów z izocyjanianami, jednoskładnikowych wysokoelastycznych kitów poliuretanowych zawierających napełniacze mineralne lub węglowe i pigmenty, takie jak: talk, kreda, mączka kwarcowa, mączka węglowa, biel tytanowa sadza i inne polega na tym, że mieszaninę suchego

polieteru o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 40 do 70 z suchymi napełniaczami, ewentualnie zawierającymi jako jeden ze składników wapno palone lub magnezję paloną w ilości od 0,1 do 50 części wagowych na 100 części wagowych polieteru i ze zmiękczaczem, korzystnie ftalanem dwuoktylowym w ilości od 5 do 50 części wagowych na 100 części wagowych polieteru poddaje się procesowi poliaddycji z 5 do 25 części wagowych dwuizocyjanianów na 100 części wagowych polieteru w sposób znany. Korzystne jest dodanie po zakończeniu poliaddycji dodatkowo od 1 do 10 części wagowych wyżej wymienionego polieteru.

Kit o własnościach tiksotropowych uzyskuje się przez dodanie do wyżej otrzymanego kitu dodatkowo jako jednego ze składników napełniaczy od 5 do 15 części wagowych krzemionki aktywnej na 100 części wagowych polieteru. Dzięki prowadzeniu poliaddycji bezpośrednio w mieszaniu polieteru z napełniaczami resztki wilgoci oraz wszelkie reaktywne grupy znajdujące się w tej mieszaninie mogą już w czasie poliaddycji przereagować z grupami izocyjanianowymi nie pogarszając tym samym stabilności kitu w czasie przechowywania. Ewentualny dodatek wapna palonego lub magnezji palonej do mieszaniny napełniaczy, umożliwia absorpcję dwutlenku węgla wydzielającego się podczas utwardzania się kitu z wilgocią powietrza, co powoduje uzyskiwanie bardziej jednorodnej jego struktury. Przy stosowaniu kitu w warunkach ciągłego kontaktu z wodą dodatek powyżej 2–5 części wagowych na 100 części wagowych polieteru nie jest jednak wskazany, gdyż powoduje pogorszenie odporności kitu na jej działanie.

Obecność zmiękczacza w kicie ułatwia nakładanie kitu oraz powoduje zwiększenie jego elastyczności. Dzięki temu, że zmiękczacze dodawany jest do mieszaniny reakcyjnej przed rozpoczęciem procesu poliaddycji zawarta w nim wilgoć może przereagować z dwuizocyjanianem w czasie trwania poliaddycji eliminując tym samym możliwość reakcji z grupami izocyjanianowymi zawartymi w gotowym kicie prowadzącej do pogorszenia jego stabilności w czasie.

Kity otrzymywane sposobem według wynalazku charakteryzują się znaczną elastycznością (wydłużenie względne przy zerwaniu dochodzi do 800%, twardością rzędu 15–40°Sh i dobrymi własnościami mechanicznymi) wytrzymałość do $1,5 \cdot 10^3 \text{ kN/m}^2$ dzięki czemu można je stosować w połączeniach narażonych na duże zmiany wzajemnego położenia uszczelnianych elementów. Dzięki bardzo dobrej przyczepności można stosować je we wszelkiego rodzaju połączeniach aluminium, szkła, drewna i betonu, a zwłaszcza do uszczelniania: złączy konstrukcyjnych i dylatacji ścian i dachów w budownictwie mieszkaniowym i przemysłowym, złączy ścianek osłonowych, złączy fasad budynków, świetlików dachowych, otworów okiennych i przewodów wentylacyjnych, instalacji sanitarnych. Kity wytwarzane według tego wynalazku mogą być też wykorzystywane w stolarce okiennej, np. przy produkcji okien jednoramowych z szybami zespolonymi. Ze względu na brak szkodliwości po utwardzaniu, kitami tymi można uszczelniać zbiorniki z wodą pitną i baseny.

Dla zwiększenia przyczepności kitów do niektórych materiałów zwłaszcza aluminium i szkła można stosować znane środki gruntujące (primery). Kity te mogą znaleźć również szerokie zastosowanie u użytkownika indywidualnego jako uniwersalny materiał uszczelniający. Okres przechowywania kitów w opakowaniach całkowicie zabezpieczonych przed dostępem wilgoci przekracza 9 miesięcy.

Przykład I. Do mieszalnika o pojemności 250 l zaopatrzonego w termometr, wkraplacz, doprowadzenie gazu obojętnego, mieszadło planetarne, płaszcz grzejno-chłodzący wprowadza się 45 kg wcześniej odwodnionego polieteru (odwadnianie prowadzi się w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C pod próżnią) o liczbie hydroksylowej LH = 58 (Rozopol 200 I, producent NZPO Rokita) i po ustaleniu się temperatury 120°C wysypuje się uprzednio wysuszoną (120°, 24 godziny) mieszaninę napełniaczy: 40,6 kg kredy technicznej i 15,4 kg bieli tytanowej. Całość miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°C w atmosferze suchego gazu obojętnego. Mieszaninę polieteru z napełniaczami schładza się do temperatury 50°C przy ciągłym mieszaniu, w trakcie schładzania dodaje się 11,3 kg ftalanu dwuoktylu, a we wspomnianej temperaturze wkrapla się 6,1 kg toluilenodwuizocyjanianu. Po dodaniu dwuizocyjanianu masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 130°C i w tej temperaturze prowadzi się w ciągu 3 godzin reakcję poliaddycji. Po zakończeniu reakcji w trakcie schładzania przy ciągłym mieszaniu dodaje się 5,4 kg krzemionki aktywnej. Po całkowitym wymieszaniu kitu wprowadza się jeszcze 2,25 kg odwodnionego uprzednio polieteru. Wysokoelastyczny tiksotropowy kit poliuretanowy otrzymany w podany wyżej sposób posiadał konsystencję 221°P (pomiar wykonano za pomocą penetrometru firmy Stanhope SETA Limited, w temperaturze 22°C), czas użytkowania 12 h, po całkowitym utwardzeniu (28 dni) wytrzymałość na rozciąganie $1,4 \cdot 10^3 \text{ kN/m}^2$, wydłużenie względne przy zerwaniu 745%, twardość 25°Sh oraz charakteryzował się doskonałą przyczepnością do szkła, aluminium drewna i betonu oraz odpornością na wodę i czynniki atmosferyczne. Kit ten wykorzystano do uszczelniania aluminiowych zbiorników z wodą pitną, basenów, ścian osłonowych, tarasów i stolarki budowlanej.

Przykład II. W reaktorze o pojemności 0,5 l zaopatrzonym w chłodnicę destylacyjną, odbieralnik, termometr, wkraplacz oraz mieszadło laboratoryjne dostosowane do mieszania cieczy o dużych lepkościach umieszcza się 100 g polieteru o liczbie hydroksylowej LH = 45 (Rokopol 305, producent: NZPO Rokita) i po podgrzaniu do temperatury 120°C odwadnia się go pod próżnią w ciągu 2 godzin. Do odwodnionego polieteru dodaje się, stale mieszając, 5 g mieszaniny ftalanu dwubutyłowego i sebacynianu dwubutyłowego w stosunku wagowym 1:1 oraz wysuszoną (120°C, 24 h) mieszaninę napełniaczy zawierającą 50 g mączki węglowej, 5 g magnezji palonej oraz 20 g talku. Po osiągnięciu temperatury 50°C wkrapla się 12,6 g toluilenodwuizocyjanianu

(Izocyn T-80). Następnie podgrzewa się mieszaninę reakcyjną do 90°C i prowadzi się poliaddycję w ciągu trzech godzin. Po zakończonej reakcji dodaje się 5 g uprzednio odwodnionego polieteru. Uzyskuje się kit samorozlewny. Jednoskładnikowy kit poliuretanowy otrzymany wg tego przykładu posiadał konsystencję 306°P (pomiar wykonano za pomocą penetrometru firmy Stanhope SETA Limited, w temperaturze 22°C), czas użytkowania 12 h, a po całkowitym utwardzaniu (28 dni) wytrzymałość na rozciąganie $3 \cdot 10^2$ kN/m², wydłużenie względne przy zerwaniu 300%.

Przykład III. Do reaktora o pojemności 2 l zaopatrzonego w chłodnicę destylacyjną, odbieralnik, termometr, wkraplacz oraz mieszadło laboratoryjne, przystosowano do mieszania cieczy o dużych lepkościach wprowadza się 450 g mieszaniny polieterów (60% polieteru o LM = 46 – Rokopol 330 oraz 40% polieteru o LM = 59 – Rokopol 2002) o liczbie hydroksylowej LM = 51,2 i podgrzewa w atmosferze suchego gazu obojętnego do temperatury 120°C, po osiągnięciu tej temperatury odwadnia się ją pod próżnią w ciągu 2 godzin. Do odwodnionej mieszaniny polieterów dodaje się wysuszoną (24 godziny 120°C) mieszaninę napełniaczy zawierającą 309 g kredy technicznej, 15 g bieli tytanowej oraz 194 g wapna palonego. Mieszanie polieterów z napełniaczami prowadzi się pod próżnią w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C. W trakcie schładzania mieszaniny dodaje się 112,5 g ftalanu dwuoktylowego, w temperaturze 50°C wkrapla się 59,28 g toluilenodwuwizocyjanianu. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do 120°C i prowadzi się poliaddycję w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu dodaje się 38 g krzemionki aktywnej i 22,5 g odwodnionego uprzednio polieteru mieszając produkt przez godzinę. Otrzymany wg tego przykładu kit miał konsystencję 284°P (pomiaru dokonano za pomocą penetrometru firmy Stanhope SETA Limited w temperaturze 22°C), wytrzymałość na rozciąganie $2 \cdot 10^2$ kN/m², wydłużenie względne przy zerwaniu 150%.

Przykład IV. Do reaktora o pojemności 2 l wyposażonego tak jak w poprzednich przykładach wprowadza się 600 g polieteru o LM = 58 (Rokopol 2002, producent: NZPO Rokita), następnie dodaje się wysuszone (24 godziny 120°C) napełniacze: 372,5 g kredy technicznej, 186 g bieli tytanowej 116,6 g wapna palonego. Po wymieszaniu dodaje się 270 g zmiekczacza – ftalanu dwuoktylowego. Kiedy mieszanina osiągnie temperaturę 50°C rozpoczyna się wkraplanie 80,9 g Izocynu T-100. Reakcję poliaddycji prowadzi się w atmosferze suchego gazu obojętnego, w temperaturze 130°C w czasie 3 godzin. Do chłodnej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 57,9 g krzemionki aktywnej i 30 g suchego polieteru. Otrzymany wg tego przepisu kit posiadał konsystencję 248°P (pomiaru dokonano za pomocą penetrometru firmy Stanhope SETA Limited, w temperaturze 22°C). Czas użytkowania 12 godzin, po całkowitym utwardzeniu (28 dni) wytrzymałość na rozciąganie $4,5 \cdot 10^2$ kN/m², wydłużenie względne przy zerwaniu 500%.

Przykład V. W reaktorze o pojemności 3 l zaopatrzonego w termometr mieszadło przystosowane do mieszania cieczy o znacznych lepkościach, wkraplacz i chłodnicę z odbieralnikami umieszcza się 800 g polieteru o liczbie hydroksylowej LH = 58. Polieter odwadnia się w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C pod próżnią. Następnie wysuszoną (24 godziny 120°C) mieszaninę napełniaczy składającą się z 549,6 g kredy technicznej, 274,4 bieli tytanowej i 172 g wapna palonego miesza się z polieterem przez 2 godziny w temperaturze 120°C pod próżnią. W trakcie schładzania mieszaniny reakcyjnej dodaje się 200 g ftalanu dwuoktylowego, a po osiągnięciu temperatury 50°C rozpoczyna się wkraplanie 107,8 g Izocynu T-80. Reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze 130°C w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu reakcji, do chłodnego kitu dodaje się 94,67 g krzemionki aktywnej, następnie otrzymaną masę dzieli się na cztery równe części. Pierwszą z nich pozostawia się bez zmian, do drugiej dodaje się 13,15 g odwodnionego polieteru, a do następnych odpowiednio 26,3 g i 52,6 g polieteru.

Zmierzone na penetrometrze firmy Stanhope SETA Ltd w temperaturze 22°C konsystencję otrzymanych kitów, wynosiły one: I-221°P; II-231°P i III-245°P; IV-273°P. Spadek konsystencji po miesiącu przedstawił się następująco: I – o 47,1%; II – o 51,5%; III – o 35,8%; IV – o 42,5%.

Po utwardzeniu się kitu przeprowadzono badania wytrzymałościowe próbek. Uzyskano następujące wyniki:

część I	– wytrzymałość na rozciąganie	– $6,5 \cdot 10^2$ kN/m ²
	– wydłużenie względne przy zerwaniu	– 150%
część II	– wytrzymałość na rozciąganie	– $5,2 \cdot 10^2$ kN/m ²
	– wydłużenie względne przy zerwaniu	– 250%
część III	– wytrzymałość na rozciąganie	– $4,7 \cdot 10^2$ kN/m ²
	– wydłużenie względne przy zerwaniu	– 500%
część IV	– wytrzymałość na rozciąganie	– $3,00 \cdot 10^2$ kN/m ²
	– wydłużenie względne przy zerwaniu	– 600%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania, jednoskładnikowych wysokoelastycznych kitów poliuretanowych zawierających napełniacze mineralne lub węglowe i pigmenty, takie jak: talk kreda, mączka kwarcowa, mączka węglowa, biel tytanowa, sadza i inne, w procesie poliaddycji polieterów i izocyjanianami, z n a m i e n n y t y m, że miesza-

nę suchego polieteru o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 40 do 70 z suchymi napełniaczami ewentualnie zawierającymi jako jeden ze składników wapno palone lub magnezję paloną w ilości od 0,1 do 50 części wagowych na 100 części wagowych polieteru i ze zmiękcaczem, korzystnie ftalanem dwuoktylowym w ilości od 5 do 50 części wagowych na 100 części wagowych polieteru, poddaje się procesowi poliaddycji z od 5 do 25 części wagowych dwuizocyjanianów na 100 części wagowych polieteru w sposób znany, a po jego zakończeniu korzystnie dodaje się jeszcze od 1 do 10 części wagowych wyżej wymienionego polieteru.

2. Sposób wytwarzania jednoskładnikowych wysokoelastycznych kitów poliuretanowych zawierających napełniacze mineralne lub węglowe i pigmenty, takie jak: talk, kreda, mączka kwarcowa, mączka węglowa, biel tytanowa, sadza i inne w procesie poliaddycji polieterów z izocyjanianami, z n a m i e n n y t y m, że mieszani-
nę suchego polieteru o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 40 do 70 z suchymi napełniaczami ewentualnie zawierającymi jako jeden ze składników wapno palone lub magnezję paloną w ilości od 0,1 do 50 części wagowych na 100 części wagowych polieteru i ze zmiękcaczem, korzystnie ftalanem dwuoktylowym w ilości od 5 do 50 części wagowych, na 100 części wagowych polieteru poddaje się procesowi poliaddycji z od 5 do 25 części wagowych dwuizocyjanianów na 100 części wagowych polieteru sposobem znanym, a po jego zakończeniu korzystnie dodaje się jeszcze od 1 do 10 części wagowych wyżej wymienionego polieteru oraz od 6 do 15 części wagowych napełniacza korzystnie krzemionki aktywnej na 100 części wagowych polieteru.