



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.01.77 (P. 195445)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.²

**C09D 3/24
C08L 95/00**

Twórcy wynalazku: Henryk Wadwicz-Stankowski, Kazimierz Uhacz

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb, Gliwice
(Polska)

Sposób otrzymywania farb bitumiczno poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania farb bitumiczno poliuretanowych.

Znane sposoby otrzymywania lakierowych wyrobów bitumicznych modyfikowanych różnymi substancjami polimerowymi polegają na mieszaniu odpowiednich substancji bitumicznych lub ich roztworów z polimerowymi substancjami błonotwórczymi lub ich roztworami. Takie mieszaniny mogą być używane jako lakiery lub spoiwa do otrzymywania farb o różnym przeznaczeniu, najczęściej wyrobów przeciwkorozyjnych lub izolujących chronione podłoże przed działaniem wilgoci.

Do najbardziej atrakcyjnych substancji polimerowych używanych do modyfikacji bitumów należą polimery uretanowe, w szczególności utwardzane „in situ” mieszaniny polihydroksywiązków i poliizocyjanianów. Są one podstawą otrzymywania dwuskładnikowych wyrobów bitumiczno-poliuretanowych w których składnik podstawowy, będący sporządzoną uprzednio kompozycją wybranej substancji bitumicznej i polihydroksyestrów lub polihydroksyeterów miesza się przed użyciem z poliizocyjanianem.

Szczególne znaczenie modyfikacji bitumicznych substancji poliuretanami polega na tym, że w zależności od doboru użytych polihydroksywiązków i poliizocyjanianów można formułować wyroby bitumiczno poliuretanowe o dowolnych niemal własnościach mechanicznych, tj. twardości, elastyczności, odporności na ścieranie itp. Wiąże się to ze zna-

2

nymi cechami polimerów uretanowych, których własności można regulować w szerokich granicach dobierając odpowiednie polihydroksywiązki i poliizocyjaniany użyte do ich otrzymywania.

- 5 Otrzymywanie wyrobów bitumiczno poliuretanowych opisane jest m. in. w książce K. Weigla „Polyurethanlacke”, Holz Verlag GMBH, Mering, 1966 (226—230) oraz w opisach patentowych RFN nr 1044323 i 1065962, nastrocza jednak w praktyce 10 bardzo dużo trudności natury technologicznej. Mianowicie substancje bitumiczne, a w szczególności smoly i paki pochodzenia powęglowego zawierają w swoim składzie rozmaite związki o charakterze 15 zasadowym heterocykliczne i aminowe. Mogą one wchodzić w reakcje z poliizocyjanianami używanymi jako jeden ze składników wyrobów bitumiczno poliuretanowych oraz katalizują reakcje izocyja- 20 nianów ze związkami zawierającymi wolne grupy hydroksylowe. Obecność tych związków w substancjach bitumicznych prowadzi w efekcie do uzyskania wyrobu o bardzo krótkim czasie życia i w 25 praktyce przy niewielkiej nawet zawartości wody, która najczęściej jest obecna w substancjach bitumicznych, pigmentach czy użytych rozpuszczalnikach, wydzielający się w wyniku reakcji z grupami izocyjanianowymi dwutlenek węgla powoduje 30 spienianie szybko utwardzającej się kompozycji. Powłoki z takich kompozycji posiadają charakter gąbczasty, porowaty, są bardzo słabo przyczepne do podłoża i mało odporne na czynniki mechaniczne.

Nie posiadają więc cech, które mogłyby stanowić o ich przydatności jako wartościowych materiałów powłokowych.

Stąd dla otrzymywania wyrobów poliuretanowo bitumicznych poleca się używanie specjalnie preparowanych substancji bitumicznych pozbawionych w wyniku obróbki chemicznej i termicznej związków o charakterze zasadowym oraz wody. Konieczność takiego uzdatniania bitumów uniemożliwia w praktyce bezpośrednie wykorzystanie tych tanich produktów przemysłu kokso i petrochemicznego do otrzymywania wyrobów bitumiczno poliuretanowych.

Preparowanie bitumów w opisany sposób jest procesem kłopotliwym i kosztownym. Z tego powodu, pomimo atrakcyjnych własności, wyroby bitumiczno poliuretanowe są znacznie mniej popularne od wyrobów bitumiczno-epoksydowych.

Celem wynalazku jest otrzymywanie farb bitumiczno poliuretanowych opartych na bitumach takich jak asfalty, smoła i paki oraz polimerach uretanowych otrzymywanych z polihydroksyzwiązków i poliizocyjanianów.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu substancji bitumicznej lub jej roztworu wstępnej reakcji w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, z poliizocyjanianem użytym w takiej ilości by udział wolnych grup izocyjanianowych wynosił od 0,5 do 2,5 procent wagowych w stosunku do substancji bitumicznej. Przez zmieszanie tak przygotowanego bitumu lub jego roztworu z żadaną ilością polihydroksyzwiązku otrzymuje się składnik podstawowy wyrobu, który utwardza się następnie stechiometryczną ilością poliizocyjanianu. Można również przygotowaną w opisany sposób substancję bitumiczną mieszać z poliizocyjanianem przeznaczonym do utwardzania kompozycji, zachowując polihydroksyzwiązek lub jego roztwór jako składnik drugi, który przed użyciem miesza się ze składnikiem podstawowym. Otrzymane tym sposobem kompozycje poliuretanowo bitumiczne można stosować jako wyroby niepigmentowane (lakier) lub używać jako spoiw do farb zawierających typowe stosowane powszechnie w przemyśle farb pigmenty, obciążniki i środki pomocnicze, które dysperguje się w składniku zawierającym polihydroksyzwiązek.

Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia otrzymywanie wyrobów malarskich bitumiczno poliuretanowych opartych na smolach asfaltach lub pakach dających powłoki bez opisanych wyżej wad, to jest nie wykazujących niepożądanych efektów spieniania. Poddanie bitumów wstępnej reakcji z poliizocyjanianami powoduje bowiem związanie obecnych w substancjach bitumicznych związków zaburzających prawidłowe utwardzanie kompozycji.

Przykład I. 100 części wagowych smoły hutniczej rozpuszczonej uprzednio w 27 częściach wagowych solwent nafty poddaje się działaniu z 7 częściami wagowymi 75 procentowego roztworu adduktu trójmetylopropanu z trzema molami toluilenodwuiizocyjanianu w octanie etylu, zawierającego 13,5 procent wagowych wolnych grup izocyjanianowych. Reakcję wspomnianych składników prowadzi się w temperaturze pokojowej, przy

stałym mieszaniu przez około 2 godziny aż do zupełnego zaniku tworzącej się w pierwszej fazie reakcji piany. Do tak przygotowanego roztworu bitumu dodaje się następnie 88 części wagowych 80 procentowego roztworu w ksylenie poliestru otrzymanego przez kondensację kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego zawierającego 4,3 procent wagowych wolnych grup hydroksylowych. Uzyskany w ten sposób składnik pierwszy lakieru bitumiczno poliuretanowego miesza się przed użyciem z 67 częściami wagowymi roztworu w octanie etylu o stężeniu 75 procent wagowych adduktu trójmetylopropanu z trzema molami toluilenodwuiizocyjanianu zawierającego 13,5 procent wagowych wolnych grup izocyjanianowych. Tak otrzymany lakier bitumiczno poliuretanowy posiada czas przydatności do stosowania po zmieszaniu składników około 5 godzin. Powłoka nałożona na podłoże stalowe w warstwie o grubości około 50 mikrometrów wysycha do stanu „bez odlepu” w ciągu 4 godzin i utwardza się całkowicie po około 48 godzinach. Powłoka lakieru posiada bardzo dobrą przyczepność do podłoża, jest elastyczna i odporna na uderzenie oraz odporna na działanie wody.

Przykład II. 100 części wagowych smoły rozpuszczonej w 30 częściach wagowych ortodwuchlorobenzenu poddaje się działaniu z 10 częściami wagowymi roztworu w octanie etylu o stężeniu 75 procent wagowych adduktu trójmetylopropanu z trzema molami toluilenodwuiizocyjanianu, zawierającego około 14 procent wagowych wolnych grup izocyjanianowych. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej w czasie około 2 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się 75 części wagowych roztworu w octanie etyloglikolu o stężeniu 80 procent wagowych polihydroksyeteru, otrzymanego przez polimeryzację tlenku propylenu z glikolem etylenowym, o zawartości wolnych grup hydroksylowych 3,5 procent wagowych. Do uzyskanego w ten sposób spoiwa dodaje się 37 części wagowych czerwonego tlenku żelaza, 54 części wagowych taliku, 221 części wagowych siarczany baru i 8 części wagowych bentonu. Po zdyspergowaniu na maszynie trójwalcowej otrzymuje się składnik pierwszej farby bitumiczno poliuretanowej, którego 100 części wagowych miesza się przed użyciem z 50 częściami wagowymi roztworu w octanie etylu o stężeniu 75 procent wagowych adduktu trójmetylopropanu z trzema molami toluilenodwuiizocyjanianu o zawartości 13,5 procent wagowych wolnych grup izocyjanianowych. Otrzymana kompozycja bitumiczno poliuretanowa posiada okres przydatności do stosowania około 5 godzin w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$. Po nałożeniu na podłoże w grubości około 100 mikrometrów wysycha do stanu „bez odlepu” w przeciągu 3 godzin. Po 48 godzinach utwardzania powłoka posiada bardzo dobre własności fizyko-mechaniczne i ochronne.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania farb bitumiczno poliuretanowych opartych na bitumach i poliuretanach, **znamienny tym**, że substancję bitumiczną — smołę, asfalt lub pak względnie ich roztwory poddaje się przed zmieszaniem z pozostałymi składnikami —

polihydroksywiązkami i poliizocyjanianami wstępnej reakcji z polizocyjanianami użytymi w takiej ilości by udział wolnych grup izocyjanianowych w

stosunku do użytej smoly, asfaltu, paku lub innej substancji bitumicznej wynosił od 0,5 do 2,5 procent wagowych.