



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.12.75 (P. 185395)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

Int. Cl.² C08K 3/34
C08K 5/12

Twórcy wynalazku: Stanisław Makarski, Aleksandra Hoffmann-Siczak,
Bernard Woszek, Paweł Miller, Franciszek Sznaj-
dych, Małgorzata Kubicka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachow-
nia”, Kędzierzyn (Polska)

Środek odwadniający przeznaczony do poliuretanów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek odwadnia-
jący przeznaczony do otrzymywania kompozycji
poliuretanowych, szczególnie w postaci lanych mas
poliuretanowych. Lane masy poliuretanowe otrzy-
mane w reakcji komponentu polioliowego, będące-
go mieszaniną reaktywnych oligoeteroli lub oligo-
estrol z plastifikatorami, pigmentami i wypełnia-
czami z komponentem izocyjanianowym wykazują
tendencję do niepożądanego mikroszpieniania się w
przekroju wyrobu. Czynnikiem który powoduje
powstawanie wtrąceń fazy gazowej w fazę stałą
jest dwutlenek węgla wydzielający się w reakcji
izocyjanianu z wodą zawartą w komponentie poli-
oliowym.

W celu otrzymania litego poliuretanu nie zawie-
rającego mikropęcherzyków gazu w przekroju wy-
robu należy usunąć wodę z komponentu polioli-
owego.

Usuwanie śladowych ilości wody jest niezwykle
trudne. Ogólnie znane są metody usuwania wody
przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem oraz
przez destylację azeotropową. Metody te są uciąż-
liwe z uwagi na dużą lepkość komponentu polioli-
owego oraz dużą zawartość wypełniaczy mineral-
nych.

Znane są także metody otrzymywania litych po-
liuretanów przez mieszanie komponentu polioliowe-
go z izocyjanianowym pod zmniejszonym ciśnie-
niem w celu odessania wytworzonego dwutlenku

2

węgla i w konsekwencji otrzymania litego poli-
uretanu.

Najskuteczniejszą metodą otrzymywania litego
poliuretanu jest odwodnienie komponentu polioli-
owego przez wprowadzenie do niego krystalicznych
glinokrzemianów metali alkalicznych lub innych
metali jedno i dwuwartościowych składających się
z elementarnych tetraedrów SiO_4 i AlO_4 połączo-
nych ze sobą wspólnymi jonami tlenu, zawierają-
cych jednolite pory o średnicach cząsteczkowych
w granicach 3 do 5 Å. Glinokrzemiany te nazy-
wane są sitami molekularnymi i posiadają nazwy
handlowe sorbentów cząsteczkowych 3AP, 4AP i
5AP w zależności od wielkości porów. Sorbenty
cząsteczkowe niezwykle intensywnie wchłaniają
wodę do 25% wagowych na własną masę. Woda
związana przez sorbent cząsteczkowy pozostaje w
środowisku, jednak nie jest zdolna do reakcji z
izocyjanianem.

Z uwagi na bardzo dużą aktywność sorpcyjną
oraz subtelnie pylistą strukturę utrudnione jest
jego bezpośrednie wprowadzenie do komponentu
polioliowego, gdyż powoduje to przedwczesną dez-
aktywację sorbentu oraz jego zbrylenie. Znany jest
sposób sporządzania pasty sorbentu z olejem ry-
cynowym w celu łatwiejszego stosowania sorbentu.
Stosowanie pasty na bazie sorbentu cząsteczkowe-
go oraz oleju rycynowego posiada szereg niedo-
godności. Olej rycynowy jest cennym surowcem

pochodzenia naturalnego o ograniczonej bazie surowcowej, uzależnionej od urodzaju rącznika. Stosowany jest do wyrobu farb i lakierów i odczuwa się jego poważny deficyt w skali światowej.

Istotną wadą pasty na bazie sorbentu cząsteczkowego i oleju rycynowego jest jej reaktywność w stosunku do izocyjanianów z uwagi na obecność stosunkowo dużej liczby reaktywnych grup wodorotlenowych w oleju rycynowym, którego liczba hydroksylowa wynosi około 150. Wprowadzenie pasty na bazie oleju rycynowego powoduje niekorzystną zmianę stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych w poliuretanie.

Oprócz tego olej rycynowy powoduje przykry zapach pasty odwadniającej, zwiększający się w trakcie przechowywania na skutek jełczenia oleju.

Istotą wynalazku jest środek odwadniający przeznaczony do poliuretanów zawierający od 25—75

Przykład I. W mieszalniku szybkoobrotowym dwutarczowym o pojemności 30 l, zaopatrzonym w mieszadło o obrotach 1200/min. mocy silnika 3 kW umieszczono 6,5 kg ftalanu dwubutyłu i 6,5 kg sorbentu cząsteczkowego tj. glinokrzemianu sodowego potasowego o przybliżonym wzorze $0,6 K_2O \cdot 0,4 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, szczelnie zamknięto i uruchomiono mieszadło. Po upływie 10 minut zatrzymano mieszadło i dosypano 3 kg sorbentu cząsteczkowego, po czym ponownie uruchomiono mieszadło. Operację powtarzano aż do uzyskania homogennej dyspersji zawierającej 6,5 kg ftalanu dwubutyłu i 19,5 kg sorbentu cząsteczkowego. Po 3 godzinach homogenizacji mieszalnik opróżniono. Otrzymano 25,5 kg białej, jednородnej pasty o lepkości $\eta_{25} = 85\ 000$ cP.

W pozostałych przykładach zmieniano rodzaj i ilość sorbentu cząsteczkowego. Przykłady ujęto w tabeli:

Przykład	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rodzaj sorbentu	3 AP*	4 AP**	5 AP***	3 AP	4 AP	5 AP	3 AP	4 AP	5 AP
Ilość sorbentu /kg/	19,5	19,5	19,5	13	13	13	6,5	6,5	6,5
Ilość ftalanu dwubutyłu /kg/	6,5	6,5	6,5	13	13	13	19,5	19,5	19,5
Czas całkowitej homogenizacji /h/	3	3	3	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Lepkość środka cP.10 ⁻³	85	83	84	52	53	56	19	18,5	19,5

* oznacza glinokrzemian sodowo-potasowy o przybliżonym wzorze $0,6K_2O \cdot 0,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

** oznacza glinokrzemian sodowy o przybliżonym wzorze $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

*** oznacza glinokrzemian wapniowo sodowy o przybliżonym wzorze $0,7CaO \cdot 0,3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

części wagowych glinokrzemianu metalu alkalicznego składającego się z elementarnych tetraedrów SiO_4 i AlO_4 połączonych wspólnymi jonami tlenu, korzystnie glinokrzemianu sodowo-potasowego, glinokrzemianu sodowego lub glinokrzemianu wapniowo-sodowego, oraz od 75—25 części wagowych ftalanu dwubutyłu jako ośrodka dyspergującego.

Otrzymany środek posiada postać dyspersji, nie jest reaktywny w stosunku do izocyjanianów co pozwala na wprowadzenie go do składnika poli-
olowego poliuretanu bez późniejszej zmiany stosunku grup izocyjanianowych do wodorotlenowych. Duże znaczenie ma również to, że składniki środka odwadniającego są tanie i dostępne na rynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek odwadniający przeznaczony do poliuretanów zawierający, glinokrzemian metalu alkalicznego, składający się z elementarnych tetraedrów SiO_4 i AlO_4 połączonych wspólnymi jonami tlenu oraz ośrodek dyspergujący, znamienny tym, że zawiera od 25—75 części wagowych krystalicznego glinokrzemianu metalu alkalicznego oraz od 75—25 części wagowych ftalanu dwubutyłu.

2. Środek odwadniający według zastrz. 1, znamienny tym, że jako glinokrzemian metalu alkalicznego zawiera glinokrzemian sodowo-potasowy lub glinokrzemian sodowy lub glinokrzemian wapniowo-sodowy.