



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.75 (P. 185535)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

Int. Cl.² C08L 75/08

Twórcy wynalazku: Tadeusz Śniezek, Jerzy Wojciechowski, Mieczysław Zawadzki, Zdzisław Maciejewski, Bronisław Dąbrowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania półproduktu przeznaczonego do sporządzania masy poliuretanowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnego półproduktu polioliowego, przeznaczonego do sporządzania masy poliuretanowej służącej do pokrywania nawierzchni obiektów sportowych.

Według dotychczas znanych sposobów wytwarza się masę poliuretanową do pokrywania dużych nawierzchni bezpośrednio na miejscu przeznaczenia.

W tym celu wszystkie surowce jak polietera lub poliestry, toluilenodwuzocyjaniany, wypełniacze nieorganiczne, wypełniacze elastyczne, dodatki stabilizujące i barwniki transportuje się na miejsce, w którym ma być wytwarzana elastyczna nawierzchnia.

Wszystkie składniki wprowadza się w warunkach technologicznych, wymaganych podczas polimeryzacji polioli lub poliestrów, do zbiorników z szybkoobrotowymi mieszadłami względnie urządzenia o działaniu ciągłym i wytwarza ciekłą masę poliuretanową, którą bezpośrednio nanosi się na twarde podłoże, na którym masa ulega dalszemu usieciowaniu i zestalaniu tworząc elastyczną nawierzchnię.

Takie postępowanie nie zawsze przy tych samych założeniach technologicznych prowadzi do produktu o jednakowych właściwościach fizyko-mechanicznych. Duża ilość stosowanych różnych surowców, zmienne warunki atmosferyczne, wielkość zbiorników lub urządzenia do ciągłego wytwarza-

2

nia masy poliuretanowej oraz głównie wilgotność, temperatura otoczenia wpływa na zróżnicowanie właściwości fizyko-mechanicznych produktu. W niektórych niekorzystnych przypadkach, zwłaszcza jeżeli wylewanie masy prowadzi się przy dużym nawilgoceniu powietrza otrzymuje się wycinki wyłożonej elastomerem nawierzchni, których właściwości fizyko-mechaniczne odbiegają od wyznaczonych norm dla tworzywa tak daleko, że nieraz konieczne jest wycinanie pewnych partii powierzchni nałożonej.

Według opisu patentowego nr 75 918 wytwarza się masę zawierającą elastomer poliuretanowy, stosowaną do pokrywania nawierzchni z bezwodnych polioli liniowych i rozgałęzionych typu polieterowego, propolimerów otrzymanych z dwuizocyjanianów, polieterów i alkoholi wielowodorotlenowych oraz wypełniaczy elastycznych i nieelastycznych, pigmentów, stabilizatorów na światło, stabilizatorów na starzenie, pigmentów, związków hamujących palenie i związków hamujących gnienie. Reakcję między poliolami i prepolimerami zawierającymi grupy izocyjanianowe lub toluilenodwuzocyjanianem przeprowadza się wobec katalizatorów metaloorganicznych, przy czym dodatki wprowadza się odpowiednio do procesu w trakcie przebiegu reakcji.

Według tego opisu wytwarza się masę zawierającą elastomer poliuretanowy na urządzeniu działającym w sposób ciągły, składającym się z trzech

podajników ślimakowych, połączonych z szeregiem zbiorników doprowadzających zmieszane ze sobą składniki sypkie do głowic mieszających gdzie podaje się zmieszane cieple. Takie urządzenie jest duże, posiada skomplikowaną budowę, jest kłopotliwe w transporcie, montażu i demontażu na miejscu pracy.

Również rozwiązanie według opisu patentowego USA nr 3 272 098 dotyczy wytwarzania tworzywa elastycznego służącego do pokrywania bieżni i stadionów, z polieterów liniowych organicznych poliizocyanianów wypełniaczy, pigmentów i dodatków. W procesie tym wytłacza się bezpośrednio masę poliuretanową i formuje z niej dywany lub płyty, które następnie przewozi się na miejsce przeznaczenia i nakleja do betonowego podłoża.

Istota wynalazku polega na wytworzeniu stabilnego, jednorodnego półproduktu z polieterów wypełniaczy, dodatków stabilizujących oraz hamujących palenie, starzenie lub gnienie, pigmentów i elastycznych wypełniaczy, który w reakcji z dwuizocyanianem daje elastomer poliuretanowy o jednakowych parametrach fizyko mechanicznych w całej masie, niezależnie od warunków zewnętrznych występujących podczas nakładania masy poliuretanowej na twarde podłoże.

Sposobem według wynalazku wytwarza się stabilny półprodukt przeznaczony do sporządzania masy poliuretanowej na bazie surowych polieterów liniowych i rozgałęzionych, otrzymanych w procesie poliaddycji tlenków alkilenowych, to jest tlenku etylenu, tlenku propylenu, czterohydrofuranu i/lub epichlorowcohydryny z glikolami, alkoholami trójwodorotlenowymi, pirokatechiną, hydrochinonem, rezorcyną, lub z oksyalkilenowanymi fenoli, krezoli, ksylenoli, kondensowanymi, następnie z formaldehydem, prowadzonych w obecności katalizatorów alkalicznych.

W procesie stosuje się mieszaninę składającą się z 10—90 części wagowych polieterów liniowych o ciężarze drobinowych 1 000—3 000 i/lub 10—90 części wagowych rozgałęzionych polieterów o ciężarze drobinowym 1 500—4 500 oraz 2—10 części wagowych polieterów o ciężarze drobinowym 200—1 000 o odczynie alkalicznym pochodzącym od stosowanych katalizatorów. Taką mieszaninę traktuje się kwasami mineralnymi lub organicznymi, względnie związkami, które pod wpływem wody rozkładają się do kwasów, aż do uzyskania pH 6,8—5,6.

Korzystnie stosuje się do neutralizacji polieterów POCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , bromopochodne fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarczyny, kwas chlorosulfonowy względnie bezwodnik kwasu octowego.

Związki te wprowadza się do mieszaniny surowych polieterów w stechiometrycznych ilościach odniesionych do zawartości alkalicznego katalizatora w mieszaninie. Neutralizację prowadzi się w temperaturze 50—70°C przy czym kationy pochodzące z rozkładu katalizatora z resztami kwasowymi wprowadzonych czynników neutralizujących tworzą sole łatwo wytrącające się. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80—120°C pod obniżonym ciśnieniem rzędu 10—200 mm Hg. W tych warunkach przepuszcza się przez miesza-

ninę barbotując gazowy azot lub dwutlenek węgla i prowadzi odwodnienie mieszaniny polioliowej tak długo dopóki zawartość wody nie obniży się do 0,1% wagowych. Śladowe ilości wody z polieterów usuwa się, następnie traktując mieszaninę 0,1—1,0 częściami wagowymi związków wiążących chemicznie resztki wody. Do tego celu stosuje się toluilenodwuiizocyanian, 4,4'-dwufenylometanodwuiizocyanian względnie prepolimer otrzymany z bezwodnych polieterów oraz toluilenodwuiizocyanianu i/lub 4,4'-dwufenylometano-dwuiizocyanianu, które pod wpływem wilgoci rozkładają się do amin.

Osad wytrąconych soli mineralnych od polieterów w stanie ciekłym rozdziela się przez sedimentację lub odwirowanie lub filtrację. Po czym na 100 części wagowych odwodnionych i denaturalizowanych polieterów mieszając wprowadza się 5—50 części wagowych stałych rozdrobnionych wypełniaczy nieorganicznych, 0,2—5,0 części wagowych pigmentów, 0,1—0,5 części wagowych stabilizatora przeciw starzeniu, 8—15 części wagowych związków hamujących palenie, 0,2—0,5 części wagowych związków hamujących gnienie. Jako wypełniacze stosuje się korzystnie gips, glinę kaolinową, krede, talk, ziemię krzemkową lub mielone minerały.

W charakterze związków hamujących palenie stosuje się 10—15 części wagowych kompozycji trójtlenku antymonu ze związkami chlorowcopochodnymi jak polichlorkiem winylu, chloroparafina, sześciochlorocykloheksanem względnie trójbromotoluenem, stosując na 1 gramomol antymonu 3 gramomole chlorowca, lub 8—15 części wagowych kompozycji otrzymanej z 1—5 korzystnie 1—2 części wagowych czerwonego fosforu i 7—12 części wagowych związków chlorowcopochodnych wymienionych uprzednio.

W roli czynników hamujących gnienie stosuje się korzystnie pięciochlorofenol, fenylacetan rtęci, tlenek rtęci lub tlenek miedzi, a jako barwniki i pigmenty używa się związki nie reagujące z grupami izocyanianowymi, najlepiej pigmenty nieorganiczne o dużej sile krycia.

Po wprowadzeniu do ciekłej mieszaniny polieterowej wymienionych dodatków w postaci związków stałych o zróżnicowanej średnicy ziaren, całość podaje się homogenizowaniu wprowadzając masę na urządzenie zawierające korzystnie trójwałcarke.

Korzystne jest wprowadzenie składników stałych tylko do części polieterów, tak by uśrednianie na walcarkę do wielkości ziaren poniżej 50 mikronów związków stałych, prowadzić w gęstej masie. Po czym jednorodną masę z resztą polieterów miesza się w reaktorze, a następnie przeprowadza się ponowne odwadnianie masy w stosowanych uprzednio warunkach, to jest ogrzewając mieszaninę pod obniżonym ciśnieniem rzędu 10—200 mm Hg do temperatury 80—120°C i barbotując przez mieszaninę azot lub gazowy dwutlenek węgla. Po odpędzeniu wody do zawartości poniżej 0,1% w stosunku do masy całkowitej, wprowadza się do mieszaniny 0,2—2,0 części wagowych toluilenodwuiizocyanian, 4,4'-dwufenylometanodwuiizocyanianu, względnie prepolimeru otrzymanego z bezwodnych polieterów z toluilenodwuiizocyanianu.

Taka ilość wprowadzonych grup izocyjanianowych do polieterów wystarcza na stechiometryczne całkowite związanie wody z polieterów i składników stałych a równocześnie podwyższa lepkość produktu dając półprodukt bezwodny, nie sedymentujący w czasie magazynowania.

Otrzymany półprodukt jest jednorodny i posiada jednakowe stężenie w całej masie, wykazuje konsystencję lakieru i nie ulega sedymentacji w czasie poniżej 6 tygodni. Zawieszone w gęstej cieczy drobne cząsteczki ciała stałego o wielkości poniżej 50 mikronów są pozornie nieruchome.

Półprodukt otrzymany według wynalazku wprowadza się do beczek lub cystern i przewozi na miejsce, w którym ma być wytwarzana nawierzchnia elastyczna na przykład stadionu, bieżni, hali sportowej, fabryki.

Stosując półprodukt według wynalazku możliwe jest stosowanie uproszczonych aparatów dwu lub trójkomponentnych dla wytworzenia masy poliuretanowej, którą bezpośrednio rozprowadza się na twarde podłoże w postaci warstwy o jednakowej grubości, przy czym sieciowanie a więc utwardzanie masy poliuretanowej następuje na podłożu. Wytworzona nawierzchnia posiada we wszystkich miejscach jednakowe własności fizykomechaniczne.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 10 l zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, ogrzewanie, termometr, manometr, doprowadzenie gazu barbotującego u dołu reaktora, odprowadzenie oparów do próżni i doprowadzenie surowców wprowadza się 2,5 kg surowego polieteru liniowego o liczbie hydroksylowej 55 mg KOH/g zawierającego 0,2% wagowych KOH jako katalizatora reakcji poliaddycji tlenku propylenowego i tlenku etylenowego do glikolu, 2,5 kg surowego polieteru o liczbie hydroksylowej 57 mg KOH/g zawierającego 0,2% wagowych KOH a otrzymanego z tlenku propylenowego i tlenku etylenowego i gli-

ceryny oraz 250 g surowego polieteru o liczbie hydroksylowej 374 mg KOH/g zawierającego 0,2% wagowych KOH a otrzymanego z frakcji pirokatechinowej i tlenku etylenowego.

Całość mieszając ogrzewa się do 70°C i wprowadza czynnik neutralizujący i odwadniający kwas chlorosulfonowy w ilości 7,5 g. Po uzyskaniu pH między 6,0—6,8 całość ogrzewa do 120°C przy włączonej próżni rzędu 50—100 mm Hg i włączonym mieszaniu. Masę należy dodatkowo barbotować gazowym N₂ lub CO₂ aż do uzyskania wilgoci poniżej 0,1% wody. Zawartość reaktora oziębia się do 70°C i wprowadza w ciągu 10 minut 25 g toluilenodwuzocyjanianu. Po 0,5 godz. mieszaniną wprowadza się 250 g węгла aktywnego i oddziela osad przez wirowanie, otrzymując ponad 5 kg klarownej oleistej cieczy o pH ok. 6,2.

Do tak przygotowanej mieszaniny polieterów wprowadzonej do 10 l reaktora jak wyżej wprowadza się 2000 g powietrzno suchego talku, 200 g czerwieni żelazowej, 350 g tlenku antymonowego, 450 g polichlorku winylowego emulsyjnego, 10 g tlenku miedziowego, 10 g jonolu lub innego typowego stabilizatora na światło i całość miesza się przez 10—15 minut. Następnie masę uciera się na walcach do uzyskania granulacji ciał stałych poniżej 50μ. Utartą masę odwadnia się pod próżnią 10—50 mm Hg w temperaturze 120°C barbotując masę gazowym azotem. Po uzyskaniu poniżej 0,1% wagowych wilgoci całość oziębia się do 60—70°C i mieszając wprowadza się w ciągu 1 godziny 50 g toluilenodwuzocyjanianu. Po 1 godzinie mieszaniną pakuje się do szczelnych i suchych opakowań. Uzyskany czerwony lakier o zawartości wody poniżej 0,05% wagowych tworzy ze stechiometryczną ilością dwuzocyjanianu elastomer o twardości 40—45° SHA.

Dalsze przykłady prowadzono w sposób opisany w przykładzie I z użyciem substratów, których ilości podano w poniższej tabeli.

	Nazwa substratu	Przykłady nr nr									
		II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	Polieter liniowy M=1—3 tys.	5000	2000	4000	4000	1500	1000	5000	—	2500	
2	Polieter rozgałęziony M=1,5—4,5 tys.	—	3000	1000	1000	3000	4000	—	5000	2500	
3	Polieter aryłowy M=180—1000	500	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	Polieter z pirokatechiny M=200—1000	—	—	—	500	—	—	—	—	—	
5	Polieter z hydrochinonu M=200—1000	—	—	—	—	1000	500	—	—	—	
6	Polieter z rezorsyny M=200—1000	—	250	800	—	—	—	—	500	500	
7	POCL ₃	—	—	6	—	—	—	—	—	—	
8	POBr ₃	—	—	—	11,5	—	—	—	—	—	
9	PCL ₃	—	6	—	—	—	—	—	—	—	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	PBr ₃	12	—	—	—	—	—	—	—	—
11	PCL ₅	—	—	—	11	—	—	—	—	—
12	PBr ₅	—	—	12	—	—	—	—	—	—
13	SOCL ₂	—	8	—	—	—	—	—	—	—
14	SO ₂ CL ₂	—	—	—	—	—	—	7	—	—
15	SO ₂ /OH/CL	—	—	—	—	—	—	—	9	—
16	S ₂ CL ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	10
17	/CH ₃ CO/zO	10	—	—	—	—	—	—	—	—
18	H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	10	—	—	—
19	H ₃ PO ₄	—	—	—	11	—	—	—	—	—
20	HCOOH	—	—	11	—	—	—	—	—	—
21	Toluilenodwuizocyjanian	—	25	—	30	—	—	25	—	—
22	4,4'-dwufenylometanodwuizocyjanian	35	—	—	—	30	—	—	25	—
23	Prepolimer 40%	—	—	60	—	—	50	—	—	40
24	talk techn.	—	—	2000	1000	2500	1000	—	2000	—
25	Kaolin	—	2000	—	—	—	—	2000	—	—
26	Ziemia okrzemkowa	—	—	200	—	—	—	—	—	—
27	Mielona kreda	—	—	200	1000	—	—	100	—	100
28	Gips	200	—	—	200	—	—	—	200	—
29	Mielone minerały	2000	—	—	—	—	1000	—	—	2000
30	Trójtlenek antymonu	250	—	—	—	250	—	350	—	—
31	Fosfor czerwony	—	50	30	30	—	60	—	30	30
32	Polichlorek winylowy	—	300	—	—	—	—	450	—	—
33	Chloroparafina	—	—	—	—	300	—	—	—	—
34	Sześciochlorocykloheksan	—	—	145	—	290	—	—	115	—
35	trójbromotoluen	560	—	300	—	—	—	—	—	300
36	Stabilizator na światło	10	10	10	10	10	10	10	10	10
37	Czerwień żelazowa	250	—	250	—	300	—	250	300	—
38	Zieleń chromowa	—	300	—	350	—	300	—	—	250
39	pięciochlorofenol	10	—	—	—	—	—	10	—	—
40	fenylooctan rtęc.	—	10	—	—	10	—	—	10	—
41	Tlenek rtęciowy	—	—	10	—	—	10	—	—	—
42	Tlenek miedziowy	—	—	—	10	—	—	—	—	10

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania półproduktu przeznaczanego do sporządzania masy poliuretanowej, na bazie polieterów otrzymanych wobec katalizatorów alkalicznych, **znamienny tym**, że na mieszaninę polieterów zawierającą 10—90 części wagowych liniowych oksyalkilenowanych polieterów o ciężarze drobinowym 1 000—3 000 i/lub 10—90 części wagowych rozgałęzionych oksyalkilenowanych polieterów o ciężarze cząsteczkowym 1 500 do 4 500 oraz 2—10 części wagowych polieterów o ciężarze drobinowym 200—1 000 działa się do uzyskania pH 6,8—5,6 kwasami mineralnymi lub organicznymi względnie związkami rozkładającymi się pod wpływem wody do kwasów, całość ogrzewa się mie-

szając przepuszczając azot lub dwutlenek węgla pod obniżonym ciśnieniem do temperatury 80—120°C i utrzymuje w tej temperaturze do uzyskania poniżej 0,1% wagowych zawartości wody w mieszaninie, po czym dodaje się od 0,1 do 1 części wagowych toluilenodwuizocyjanianu, 4,4'-dwufenylometanodwuizocyjanianu względnie prepolimeru otrzymanego z bezwodnych polieterów i toluilenodwuizocyjanianu, w charakterze czynników wiążących chemicznie wodę, a następnie oddziela się osad soli mineralnych przez sedymentację lub na drodze mechanicznej i dodaje do 100 części wagowych bezwodnej ciekłej mieszaniny polioloowej, 5—50 części wagowych stałych wypełniaczy nieorganicznych, 0,2—5% wagowych pigmentów, 0,1—0,5 stabilizatorów na starzenie 8—15 części

wagowych związków hamujących palenie, oraz 0,2—0,5 części wagowych związków hamujących gnienie, po czym mieszaninę homogenizuje się na urządzeniach rozcierających korzystnie trójwalcarce do uzyskania średnicy ziaren składników stałych w mieszaninie wynoszącej poniżej 50 mikronów, zaś uzyskaną masę ponownie odwadnia się pod próżnią w temperaturze 80—120°C barbotując azotem lub dwutlenkiem węgla do zawartości poniżej 0,1% wagowych wody w stosunku do masy całkowitej oraz wiąże chemicznie resztki wody i zwiększa lepkość produktu przez wprowadzenie 0,2—2 części wagowych toluilenodwuwizocyjanianu i/lub 4,4'-dwufenylometanodwuwizocyjanianu, względnie prepolimeru otrzymanego z bezwodnych polieterów i wymienionych związków, a tak uzyskany półprodukt przechowuje się bez dostępu wilgoci.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako związki neutralizujące, które pod wpływem wody wydzielają najczęściej kwasy mineralne stosuje się tlenochlorek fosforu i pięciochlorek fosforu, trójchlorek fosforu, trójbromek fosforu, pięciobromek fosforu, chlorek tionylu, chlorek surfuurylu, kwas chlorosulfonowy, bezwodnik kwasu octowego, chlorek siarki.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym jako związki hamujące palenie używa się kazy trójtlenku antymonowego ze związkami rowcopochodnych jak polichloroku winylu chloroparafiny, sześciochlorocykloheksanu, tritoluenu, stosując na 1 gramomol antymogramomole chlorowca lub 8—15 części wagowej kompozycji złożonej z 1—5 części wagowych wonego fosforu lub jego związków z chlor pochodnymi wymienionymi wyżej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym jako wypełniacze korzystnie stosuje się gips, kę kaolinową, krede, talk, ziemię okrzemkową mielone minerały.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym jako związki hamujące gnienie stosuje się p chlorofenol, fenylooctan rtęci, tlenek rtęci lunek miedzi.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym jako barwniki niereagujące z grupami izocynowymi stosuje się najlepiej pigmenty mieniczne o dużej sile krycia jak czerwień żelazieleń chromowa.