



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

121 539

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

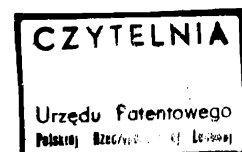
Int. Cl.³ C08G 18/48
C08L 71/00

Zgłoszono: 17.11.78 (P. 224229)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983



Twórcy wynalazku: Tadeusz Śniezek, Bronisław Dąbrowski, Jerzy Krynicki,
Gustaw Pilch, Andrzej Rapacz, Konstanty Petrykowski,
Zdzisław Maciejewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi,
Huta Miedzi „Legnica”, Legnica (Polska)

**Sposób wytwarzania składnika poliolowego na antykorozyjne wykładziny wanien,
zwłaszcza do elektrorafinacji miedzi**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania składnika poliolowego na antykorozyjne wykładziny wanien, zwłaszcza do elektrorafinacji miedzi, na bazie polieteru, zawierającego w swej budowie pierścienie aryłowe, aktywatory reakcji, katalizatory i kwasoodporne wypełniacze.

W dotychczasowych próbach zastąpienia wykładzin wanien z blachy ołowianej wykładzinami z tworzyw sztucznych, pomijano tworzywo poliuretanowe ze względu na jego podstawową wadę a mianowicie ulegało ono hydrolizie i starzeniu pracując w podwyższonej temperaturze i kwaśnym środowisku, zwłaszcza jeśli surowcami były poliestry. Posługując się typowymi surowcami uzyskiwano elastomer porowaty i szybko wiążący. Znana jest technika dwustopniowego otrzymywania elastomeru przy pomocy prepolimeru a więc składnika izocyjanianowego otrzymanego z dwuizocyjanianów i polioli w taki sposób, że powstawał produkt z nadmiarem grup izocyjanianowych, wolno działający z następną porcją polioli, w wyniku czego powstawał elastomer zwarty i elastyczny. Jednak metoda ta jest uciążliwa, ponieważ prepolimer musi być przygotowany na krótko przed użyciem a przechowany nawet kilka godzin zmienia swe własności i daje niepowtarzalne wyniki, natomiast powstały elastomer jest termicznie nieodporny. Czyniono też próby wprowadzenia do budowy poliuretanów surowców zawierających pierścienie aryłowe (patent PRL nr 74881), jednak uzyskany na tej drodze produkt jest sztywny ze względu na rozgałęzienie surowca i nadaje się do sztywnych pianek. Podobnie negatywne wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu surowca otrzymanego według patentu PRL nr 95033, ponieważ w podwyższonej temperaturze wydziela się gazowy chlorowódor korodujący beton wanny.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania składnika poliolowego, w wyniku którego uzyskany elastomer byłby odporny na działanie elektrolitu w warunkach pracy wanien a następnie żeby zachowywał swoje własności fizykochemiczne w temperaturze do 350 K i nie przewodził prądu elektrycznego a równocześnie był odporny na przebicia mechaniczne opadających elementów elektrod. Wykładzina powinna też tworzyć zwartą całość z betonowym podłożem wanny, nie pękać pod wpływem naprężeń wywołanych temperaturą oraz w wypadku uszkodzenia

powinna się łatwo dawać naprawiać a równocześnie aby można było ją wykonywać o dowolnych grubościach i o różnych parametrach w zależności od potrzeb i warunków pracy.

Niespodziewanie stwierdzono, że jeśli do otrzymania elastomeru użyje się głównie polieterów a najlepiej polieterów zawierających w swej budowie pierścienie aryłowe, uzyskany elastomer jest odporny na hydrolizę, zwłaszcza jeśli jest wypełniony kwasoodpornymi wypełniaczami, które wbrew przewidywaniom nie obniżają własności wytrzymałościowych elastomerów, nawet po dodaniu ich powyżej 50% wagowych w stosunku do użytego elastomeru. W celu uzyskania elastycznego litego i wytrzymałego elastomeru, odpowiednio dobiera się ciężary cząsteczkowe wyjściowych surowców, doprowadza się do ich jednorodności i stabilności w czasie magazynowania. Nie mieszające się ze sobą poliole aryłowe i poliole klasyczne ogólnie używane, skierowuje się do dwóch oddzielnych komponentów, z których jeden z nadmiarem grup izocyjanianowych zawiera typowe poliole wysokocząsteczkowe w formie prepolimeru ze stabilizatorem, dzięki któremu nieoczekiwanie wydłużono czas magazynowania prepolimeru bez zmian fizycznych, umożliwiając kilkumiesięczne jego przechowywanie bez zmian własności a polieteru aryłowe spełniające rolę utwardzaczy stanowią komponent poliolowy zawierający nieodzownie inicjator reakcji, katalizatory cyno- lub ołowioorganiczne, najlepiej tiocynoorganiczne i ewentualnie wypełniacze takie jak mączka kwarcowa, bazaltowe, korund rozdrobnione szkło, azbest. Oba komponenty zmieszane dają w ciągu 3–25 minut elastomer o żądanych parametrach. Czas „życia” elastomeru reguluje się ilością katalizatora w zależności od metody jaką się wytwarza wykładzinę. Przy natrysku maszyną, czas ten można obniżyć od 2–3 minut. Składnik poliolowy uzyskuje się przez oksyalkilowanie tlenkiem etylenowym i/lub propylenowym dianu A i/lub pirokatechiny i/lub rezorcyny i/lub hydrochinonu do uzyskania polieteru o liczbie hydroksylowej 150–300 mg KOH/g; korzystnie 200–300 mg KOH/g, pH 5,8–6,8 korzystnie 6,0–6,5 a następnie oczyszcza w znany sposób, odwadnia do uzyskania wilgoci poniżej 0,1% wagowych a następnie wprowadza aktywatory reakcji w ilości 0,01–3% lub lepiej 0,1–1% wagowych, najlepiej związku zawierającego dwie lub więcej grup epoksydowych i/lub 0,1–3% wagowych, najlepiej 0,1–1% wagowych w przeliczeniu na poliol, sześciometylenoczteroaminy. Aktywatory wiążą kwas stabilizujący prepolimer. Równocześnie do polioliu wprowadza się katalizator cyno- lub ołowioorganiczny, najlepiej tiocynoorganiczny w ilości 0,01–1% wagowych. Jeśli katalizator jest nietrwały, dodaje się go przed syntezą elastomerów. Wysuszone mineralne kwasoodporne wypełniacze dodaje się do składnika poliolowego w ilości 10–150% korzystnie 50–100%, lub najczęściej przed otrzymaniem elastomerów, zwłaszcza jeśli ich ilość przekracza 30% wagowych w stosunku do użytych związków organicznych.

Otrzymany półprodukt sposobem według wynalazku nadaje się do wielomiesięcznego magazynowania bez zmian własności fizykochemicznych a po otrzymaniu z niego elastomeru poliuretanowego powstaje wykładzina odporna na kwas siarkowy, wysoką temperaturę, starzenie, ścieranie, czynniki mechaniczne, daje się łatwo naprawiać i dobrze przywiera do podłoża znosząc zmienne skoki temperatury.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 2 dm³ zaopatrzonego w mieszadło, wprowadza się 1000 g polieteru otrzymanego przez poliaddycję do dianu A tlenku etylenowego o liczbie hydroksylowej 277 mg KOH/g, oczyszczonego w znany sposób, o zawartości 0,1% wagowych wilgoci a następnie mieszając wprowadza się 2 g sześciometylenoczteroaminy jako inicjatora reakcji, 1 g tiocyjanoorganicznego katalizatora-Ergotermu BTGO, 250 g suchego pyłu azbestowego i 500 g mączki kwarcowej uprzednio wysuszonej. Uzyskana mieszanka przechowywana w szczelnie zamkniętym naczyniu, nie zmienia w ciągu roku własności fizykochemicznych a uzyskany z niej elastomer poliuretanowy nie ulega działaniu kwasu siarkowego znajdującego się w elektrolicie.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 1000 g polieteru o liczbie hydroksylowej 290 mg KOH/g, otrzymanego przez poliaddycję tlenku propylenowego do mieszaniny 4,4-dwuoksydwufenylo-2 propanu/dianu A/ i pirokatechiny, użytych w stosunku wagowym jak 4 : 1, oczyszczonego w znany sposób i odwodnionego do 0,1% wagowych wilgoci. Do polieteru wprowadza się 10 g żywicy dwuepoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5, 1 g sześciometylenoczteroaminy, 4 g oktomianu cyny, całość miesza dodając następnie 1 kg rozdrobnionego szkła i 0,5 kg korundu powietrznosuchego. Otrzymana mieszanka jest trwała w przechowywaniu, lecz przed zmieszaniem z prepolimerem należy całość wymieszać, ponieważ wypełniacze sedymentują.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 1000 g polieteru o liczbie hydroksylowej 220 mg KOH/g, otrzymanego przez poliaddycję mieszaniny tlenków etylenowego i propylenowego w stosunkach wagowych 1:1 do mieszaniny dianu, frakcji pirokatechinowej i rezorcyny użytych w stosunkach wagowych jak 4:0, 5:0,5 a następnie oczyszczonego i odwodnionego. Mieszając wprowadza się 25 g żywicy dwuepoksydowej-Epidian 5, 1 g katalizatora tiocynoorganicznego. Uzyskany składnik poliolowy jest trwały w przechowywaniu. Przed zmieszaniem ze składnikiem izocyjanianowym dodaje się wypełniaczy. Do reaktora jak w przykładzie I, wprowadza się 500 g polieteru o liczbie hydroksylowej 210 mg KOH/g, uzyskanego przez poliaddycję czterowodorofuranu do dianu i 500 g polieteru, uzyskanego przez poliaddycję tlenku propylenu do mieszaniny dianu i hydrochinonu, użytych w stosunkach wagowych 4:1. Polieter o liczbie hydroksylowej 280 mg KOH/g oczyszczono i odwodniono znanymi metodami. Po zmieszaniu obu poliestrów wprowadza się 5 g sześciometylenoczteroaminy i 1,2 g katalizatora tiocynoorganicznego-Ergoterm BTGO. Przed zmieszaniem ze składnikiem izocyjanianowym dodaje się 2,5 kg mączki kwarcowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania składnika poliolowego na antykorozyjne wykładziny wanien, zwłaszcza do elektorafinacji miedzi, odpornego na starzenie, kwas siarkowy, hydrolizę i inne czynniki chemiczne, zawierającego kwasoodporne wypełniacze i inne środki pomocnicze, **znamienny tym**, że liniowy polieter otrzymany przez oksyalkilację 4,4-dwuhydroksy-2,2-dwufenylopropanu /dianu A/ wobec alkalicznych katalizatorów i/lub rezorcyny i/lub hydrochinonu i/lub pirokatechiny tlenkiem propylenowym, etylenowym, mieszaniną tych tlenków lub działając tymi tlenkami naprzemian aż do uzyskania polieteru o liczbie hydroksylowej 150 mg KOH/g–350 mg KOH/g, korzystnie o liczbie hydroksylowej 200 mg KOH/g–300 mg KOH/g, doprowadzając do pH 5,8–6,8, korzystnie 6,0–6,5 pH, z 10–150% korzystnie 50–100% wagowych w przeliczeniu na polieter, wypełniacza mineralnego kwasoodpornego i suchego, takiego jak mączka kwarcowa, mączka bazaltowa, korund, rozdrobnione szkło, azbest, z 0,01–3% korzystnie 0,1–1% wagowych w stosunku do użytego polieteru, aktywatora reakcji, którym jest związek dwuepoksydowy lub wieluepoksydowy i/lub sześciometylenoczteroamina, z 0,01–1% wagowych w przeliczeniu na poliol, typowego katalizatora cyno lub ołowioorganicznego, najlepiej tiocynoorganicznego i tak otrzymaną masę umieszcza się w suchych, szczelnie zamykanych pojemnikach chroniąc przed dostępem wilgoci.