



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 23. IV. 1963 (P 101 389)

Pierwszeństwo: 25. IV. 1962 dla zastrz. 1-11, 20,
21, 32 i 33
27. XI. 1962 dla zastrz. 12-19,
23, 25, 26
05. II. 1963 dla zastrz. 22, 24, 27
Wielka Brytania

Opublikowano: 15. XI. 1965

Kl. ~~39b, 22/10~~

39 b⁷, 47/08

MKP C 08 f 47/08

UKD

Właściciel patentu: Canadian Industries Limited, Montreal (Kanada)

Sposób wytwarzania piankowych tworzyw sztucznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania tworzyw piankowych. Znane są sposoby wytwarzania stałych tworzyw piankowych przez ekspandowanie polimerów za pomocą licznych pęcherzyków gazu. Gęstość tak otrzymywanych tworzyw może wynosić nie mniej niż 0,5—1 kg na 1 m³. Tworzywa piankowe znane są w dwóch postaciach a mianowicie elastycznej i twardej.

Typowymi przykładami takich materiałów są piankowe tworzywa poliuretanowe i polistyrenowe. Ekspandowane tworzywa poliuretanowe nadają się do wypełniania zagłębień o nieregularnym kształcie, oraz do pokrywania przedmiotów grubą powłoką izolacyjną. Izocyjaniany, będące składnikami poliuretanowych piankowych tworzyw, są jednak w pewnych warunkach wysoce toksyczne. Ekspandowanie polistyrenowych tworzyw piankowych wymaga ogrzewania z zewnątrz, a ponadto wypełniają one z trudnością zagłębienia o złożonym kształcie i nie przylegają do powierzchni przedmiotów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów porowatych, który nie wykazuje niedogodności, na które napotyka się w czasie pracy z trującymi składnikami mieszanek poliuretanowych. Sposobem według wynalazku wytwarza się tworzywa piankowe o różnych właściwościach, które można stosować do wielu celów.

Sposobem według wynalazku tworzywa piankowe

2

wytwarza się z co najmniej jednego polimeryzującego eteru winylowego o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą o wartości co najmniej 2, R₁ oznacza wodór lub rodnik alkilowy, R₃ oznacza wodór, atom chlorowca, lub rodnik węglowodorowy, R₆ oznacza wodór, rodnik węglowodorowy lub rodnik formylowy zaś A jest grupą łączącą której wartościowość jest równa n, czynnika spieniającego i inicjatora kwasowego, oraz ewentualnie jednego lub więcej związków reagujących z wyżej wymienionym polimeryzującym eterem winylowym.

W mieszaninach mogą być użyte jakiekolwiek czynniki spieniające, stosowane przy otrzymywaniu piankowych tworzyw poliuretanowych. Szczególnie odpowiednie do tego celu są lotne ciecze. Pod wpływem ciepła powstającego przy reakcji polimeryzacji, czynnik spieniający wrze, zaś wydzielająca się para tworzy pęcherzyki, które podczas reakcji rozszerzają się tworząc polimeryzowaną spienioną masę o małej gęstości.

Jako czynniki spieniające stosuje się korzystnie tróchlorofluorometan, dwuchloroczworfluorometan, tróchlorotrójfluorometan, dwubromodwufuorometan, dwuchlorosześciofluorocyklobutan, chlorek metylenu, chloroform, tróchloroetylen, czterochlorek węgla i czterochloroetylen.

Jako inicjatory kwasowe nadają się szczególnie inicjatory, które inicjują reakcje polimeryzacji

eterów winylowych, a zwłaszcza inicjatory stosowane przy polimeryzacji eterów zawierających dwie grupy winylowe. Szczególnie korzystne są inicjatory silnie kwasowe. Takimi inicjatorami odpowiednimi do zapoczątkowania reakcji polimeryzacji składników mieszaniny przeznaczonej do spieniania, są silne kwasy dostarczające proton, jak kwas p-toluenosulfonowy i kwasy Lewisa jak trójfluorek boru, korzystnie stosowany jako eterat $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Kwas Lewisa nadaje się szczególnie dla mieszanin zawierających związki 3,4-dwuhydro-2H-piranylowe oraz 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksylowe.

Reakcję polimeryzacji można kontrolować przez zastosowanie kombinacji inicjatorów np. kwas p-toluenosulfonowy z trójfluorkiem boru lub trójfluorek boru z trójmetoksyboroksyną. Inne substancje będące odpowiednimi składnikami inicjatora są to: chlorek żelazowy, chlorek cyny, pięciochlorek fosforu, kwas fosforowy, kwas tróchlorooctowy, kwas fluoroborowy, dwuwodnian fluorku boru, fluorowódór, pięciochlorek antymonu, kwas sześci fluorofosforowy, fluoroboran ołowiu, fluoroboran antymonu, kwas siarkowy, kwas krzemowolframowy. Również rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się inicjator, wywiera wpływ na jego aktywność. Tak na przykład roztwory $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ w glikolu polipropylenowym są mniej aktywne niż roztwory tego inicjatora w ksylenie. Właściwe ilości inicjatora zawarte są w granicach 0,005%—2,0% wagi mieszaniny, lecz liczby te są jedynie orientacyjne, gdyż ilość inicjatora powinna być dostosowana do temperatury procesu i okresu indukcji spieniania.

W sposobie według wynalazku może być zastosowany każdy zdatny do polimeryzacji eter winylowy o wymienionym wzorze ogólnym 1. Tego rodzaju etery winylowe zawierają dwie lub więcej grup dwuhydropiranych, połączonych łączącą grupą A.

Przykłady nadających się do polimeryzacji eterów winylowych o wzorze ogólnym 1, obejmują 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy-metan) oraz opisane dalej: 1,2-bis-(3,4-dwuhydro-2'H-2-karboksy)-etan o wzorze 2; bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-bursztynian o wzorze 3; 1,2-bis-(3',4'-dwuhydro-2'H-pirano-2'-oxy)-etan o wzorze 4; 1,1-bis-(3',4'-dwuhydro-2'H-pirano-2'-metoksy)-etan o wzorze 5; 1,2-bis-(3',4'-dwuhydro-5'-metylo-2'H-pirano-2'-karboksy)-etan o wzorze 6; 1,2-bis-(3',4'-dwuhydro-5'-metylo-2'H-pirano-2'-oxy)-etan o wzorze 7.

Szczególnie korzystnymi związkami, które mogą być zastosowane w sposobie według wynalazku jako składniki przeznaczone do spieniania mieszaniny, są związki reagujące z eterami winylowymi w obecności kationów, jak na przykład 2-fenolo-3,4-dwuhydro-2H-piran i 2-alkilo-3,4-dwuhydro-piran. Związki te powodują zmniejszenie szybkości żelowania mieszanin, wskutek czego otrzymuje się mieszaniny wolniej twardniejące. Szczególnie korzystne są związki fenolowe, alifatyczne alkohole jednowodorotlenowe i wielowodorotlenowe, sub-

stancje epoksydowane, zawierające co najmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce, kwasy zawierające co najmniej dwie grupy karboksylowe w cząsteczce, związki amidowe zawierające co najmniej dwie grupy amidowe w cząsteczce i polimeryzujące nienasycone związki z wiązaniami nienasyconymi w położeniu alfa i beta.

Związkami fenolu stosowanymi jako składniki mieszanin ekspandujących są związki aromatyczne zawierające jedną lub więcej grup wodorotlenowych w cząsteczce, jak np. fenol, fenole podstawione alkilem, jak 2,4,5-tróchlorofenol, rezorcyna, floroglucyna, katechina, hydrochinon, 2,2-dwu-p-hydroksyfenylopropan, niskocząsteczkowe poliwęglany, produkty kondensacji fenoli z aldehydami i ketonami.

Alifatyczne alkohole jedno i wielowodorotlenowe, które w sposobie według wynalazku stosuje się jako składniki mieszanek opisanych w tym wynalazku obejmują następujące związki: alkohole: amyłowy, 2-etyloheksylowy, nonylowy, n-decylowy, glikol polipropylenowy, olej rycynowy, alkohole typu cukrowego, alkilowane i acylowane pochodne celulozy, polietery — produkty kondensacji alkoholi wielowodorotlenowych z tlenkami olefin, np. produkt kondensacji tlenku propylenowego z alkoholami sześciowodorotlenowymi (heksytol), glikol etylenowy, pentadiol — 1,5; glicerynę, 1,2,6 — heksantriol, estry i poliestry, zawierające grupę czy grupy wodorotlenowe, otrzymywane w reakcji kondensacji wielowodorotlenowych alkoholi z wielozasadowymi kwasami. Stosunki kondensujących substancji w reakcji wytwarzania poliestrów, zawierających wolną grupę wodorotlenową, można zmieniać w granicach od jednego mola związku wielowodorotlenowego na każdą grupę karboksylową do jednego mola kwasu wielokarboksylowego na każdą grupę wodorotlenową polioliu. W pierwszym przypadku otrzymuje się ester zawierający wolne grupy hydroksylowe, a w drugim — ester, posiadający grupy karboksylowe, dla wszystkich przypadków pośrednich otrzymuje się estry, które zawierają zarówno grupy wodorotlenowe jak i grupy karboksylowe. Przez „substancje epoksydowane, zawierające co najmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce” rozumie się związki, zawierające

przynajmniej jedną grupę o wzorze $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$

w cząsteczce. Przykładami takich związków są: epichlorohydryna, tlenek styrenu, tlenek eteru dwuallilowego, tlenek cykloheksanu, eter glicydyllofonylowy, stearynian glicydyli, dwutlenek dwupentenu, dwutlenek winylocykloheksenu, eter polialliglicydylowy, eter dwufenylopropanodwuglicydowy, polibutadieny epoksydowane, epoksydowane kopolimery butadienu ze styrenem, żywiczne kondensaty epichlorohydryny i alifatycznych lub aromatycznych związków wodorotlenowych takich jak glicerol lub 2,2-dwu-p-hydroksyfenylopropan i tym podobne.

Przykładami zdolnych do polimeryzacji nienasy-

conych związków alfa, beta — jednoetylenowych są 3,4-dwuhydro-2H-piran; 2-alkilo-3,4-dwuhydro-2H-piran; 2-etoksy-3,4-dwuhydro-2H-piran; decen-1; stearynian winylu, eter laurylowinyłowy, maleinian dwubutyłowy, bezwodnik maleinowy, winylocykloheksen, akrylan winylu, metakrylany alkilu, styren i tym podobne.

Jeżeli mieszaniny stosowane w sposobie według wynalazku zawierają jako zasadnicze składniki tylko eter winylowy, czynnik spieniający i inicjator, to przy polimeryzacji eteru winylowego pod wpływem inicjatora i w obecności czynnika spieniającego otrzymuje się stałe tworzywo piankowe.

Gdy mieszanina zawiera co najmniej jeden związek reagujący z eterem winylowym, to taki związek reaguje z eterem winylowym pod wpływem inicjatora i otrzymuje się tworzywo piankowe o różnych własnościach, które może być stosowane do różnych celów.

Mieszaniny stosowane według wynalazku mogą również zawierać składniki stosowane zwykle przy otrzymywaniu tworzyw polimeryzowanych, jak np. substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia, substancje powierzchniowo czynne, barwniki, wypełniacze, przeciwutleniacze, plastyfikatory, utrwalacze, jak na przykład polichlorek winylu, kopolimery octanu winylu z chlorkiem winylu i kauczuk.

Szczególnie korzystne mieszaniny do stosowania według wynalazku otrzymuje się mieszając eter winylowy, czynnik spieniający i inicjator, z następującymi substancjami reagującymi najkorzystniej w podanych proporcjach:

a) Z odpowiednim związkiem fenyłowym ewentualnie z niewielką ilością alkoholu jednowodorotlenowego, albo wielowodorotlenowego i/lub substancji epoksydowanej, o co najmniej jednej grupie epoksydowej w cząsteczce.

Korzystniejsze są takie proporcje składników, gdy ilość grup wodorotlenowych, wprowadzonych przez fenol i alkohol, jeżeli ten ostatni jest obecny, będzie mniejsza od liczby grup winylowych, dostarczanych przez eter winylowy, łącznie z liczbą grup epoksydowych, wprowadzonych przez wspomnianą substancję epoksydową, jeśli ta ostatnia jest obecna.

b) Z odpowiednią pochodną fenolu i odpowiednim alkoholem jedno lub wielowodorotlenowym.

Korzystne są takie proporcje składników, gdy liczba grup winylowych, dostarczonych przez wspomniany eter winylowy będzie większa niż liczba grup wodorotlenowych, dostarczonych przez fenol i alkohol.

c) Z odpowiednią pochodną fenolu i odpowiednią substancją epoksydowaną, zawierającą co najmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce.

Korzystne są takie proporcje składników, gdy liczba grup wodorotlenowych, dostarczonych przez wspomniane pochodne fenolu, nie przewyższa 75% sumy liczb grup winylowych i epoksydowych, wprowadzonych przez eter winylowy i substancję epoksydowaną.

d) Z odpowiednim alkoholem jedno lub wielowodorotlenowym, korzystnie w takich proporcjach

składników, gdy liczba grup winylowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy jest większa od liczby grup wodorotlenowych, wprowadzonych przez alkohol.

e) Z odpowiednią substancją epoksydowaną, zawierającą co najmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce.

f) Z odpowiednim alifatycznym alkoholem jedno lub wielowodorotlenowym i z odpowiednią substancją epoksydowaną, zawierającą co najmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce. Najlepsze proporcje składników będą wtedy, gdy liczba grup wodorotlenowych, wprowadzonych przez wspomniany alkohol, nie będzie większa od około 75% sumy liczb grup winylowych i epoksydowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy i substancję epoksydowaną.

g) Z odpowiednim związkiem fenolu i polimeryzującym nienasyconym związkiem α, β -jednoetylenowym.

Korzystne są takie proporcje składników, gdy suma liczb grup wodorotlenowych i grup etylenowych, wprowadzonych przez fenol i związek nienasycony, będzie mniejsza od 75% liczby grup winylowych wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy, jeżeli mieszanina zawiera dużą ilość fenolu lecz małą ilość związku nienasyconego. Jeżeli zaś mieszanina zawiera dużą ilość związku nienasyconego lecz małą ilość fenolu, liczba grup wodorotlenowych i etylenowych nie powinna być większa od trzykrotnej ilości grup winylowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy.

h) Z odpowiednią pochodną fenolu i polimeryzującym nienasyconym związkiem o podwójnych wiązaniach w pozycji α i β .

Najlepsze proporcje składników będą wtedy, gdy liczba wiązań etylenowych, wprowadzonych przez związek nienasycony, nie będzie większa od trzykrotnej ilości grup winylowych wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy.

i) Z odpowiednim polimeryzującym alkoholem jedno lub wielowodorotlenowym i z odpowiednim związkiem zawierającym wiązanie etylenowe w położeniu α, β .

Najlepsze proporcje składników będą wtedy, gdy suma liczb grup wodorotlenowych i grup zawierających wiązanie etylenowe, wprowadzonych przez wspomniany alkohol i związek nienasycony, będzie mniejsza od 75% liczby grup winylowych wspomnianego eteru winylowego — w przypadku, gdy mieszanina zawiera dużą ilość alkoholu i małą ilość związku nienasyconego. W przypadku, gdy mieszanina zawiera dużą ilość związku nienasyconego i małą ilość alkoholu, suma grup wodorotlenowych i grup zawierających wiązanie etylenowe nie powinna być większa od trzykrotnej liczby grup winylowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy.

j) Z odpowiednią substancją spieniającą, zawierającą co najmniej jedną grupę spieniającą w cząsteczce i z odpowiednim związkiem zdolnym do polimeryzacji, posiadającym wiązania etylenowe w położeniu α, β .

Najlepsze proporcje składników będą wtedy, gdy

liczba grup, posiadających wiązanie etylenowe, nie będzie większa od trzykrotnej sumy liczb grup winylowych i epoksydowych wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy i substancję epoksydowaną.

Powyżej podano najbardziej korzystne proporcje substancji reagujących z eterem winylowym. Zmieniając proporcje otrzymuje się tworzywa o różnej wytrzymałości, gęstości i strukturze.

Stwierdzono, że najkorzystniej jest stosować następujące proporcje w mieszaninach zawierających zdolny do polimeryzacji eter winylowy jako składnik polimeryzujący: eter winylowy 50—85% wagowych i 2—30% wagowych lotnego czynnika spieniającego, oraz pozostałe składniki jak substancje powierzchniowo czynne i substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia — w ilości mniej niż 15% wagowych.

W przypadku mieszanin, zawierających substancje podane w punkcie (a) reagujące z eterami winylowymi, korzystne jest, by eter winylowy stanowił co najmniej 50% masy mieszaniny, procent związków fenolowych wynosi jak podano wyżej, czynnik spieniający stanowi od 2% do 30% masy. Zawartość pozostałych składników, takich jak substancje powierzchniowo czynne, alifatyczne alkohole jednowodorotlenowe i wielowodorotlenowe oraz substancje epoksydowane wynoszą 15% wagowych. Polimeryzacja eterów winylowych, zawierających w cząsteczce co najmniej dwie grupy winylowe, pod wpływem inicjatorów o własnościach silnych kwasów, zachodzi bardzo szybko wskutek czego otrzymuje się tworzywa piankowe często niskiej jakości ciemno zabarwione. Jednak domieszka związków fenolowych i eterów winylowych skraca okres inicjacji piany i zwalnia szybkość jej twardnienia tak, że powstawanie pęknięć zdarza się rzadziej i otrzymuje się tworzywa piankowe o jaśniejszej barwie i o lepszej strukturze.

W mieszkankach, zawierających substancje wymienione w punkcie (b), eter winylowy stanowi korzystnie co najmniej 30% mieszkanki. Całkowita masa fenoli i alifatycznego alkoholu jednowodorotlenowego i wielowodorotlenowego winna być taka, aby całkowita ilość grup wodorotlenowych dostarczonych w ten sposób była mniejsza od 75% liczby grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy. Pozostałe składniki takie jak substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia i substancje powierzchniowo czynne, winny stanowić 15% masy a czynnik spieniający — od 2% do 30% masy.

Przez dodanie alifatycznego alkoholu jednowodorotlenowego lub wielowodorotlenowego do eteru winylowego i fenolu w mieszaninie, otrzymuje się tworzywa piankowe mniej kruche i o mocniejszej powierzchni, aniżeli tworzywa, które otrzymuje się, jeżeli w mieszaninie nie ma alkoholu.

W mieszaninach zawierających substancje wymienione w punkcie (c) reagujące z eterem, korzystna ilość eteru winylowego i materiału epoksydowanego, stanowi przynajmniej 50% masy mieszaniny, ilość fenolu winna być taka, aby liczba grup wodorotlenowych, dostarczonych w ten

sposób, nie była większa od 75% sumy liczb grup winylowych i epoksydowych, dostarczonych przez eter winylowy i substancję epoksydowaną. Ilość czynnika spieniającego powinna wynosić od 2% do 30% masy, ilość pozostałych składników, takich jak substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia czy substancje powierzchniowo czynne, winny stanowić mniej niż około 15% masy. Wprowadzanie do mieszanek zawierających etery winylowe i fenol, substancji epoksydowanej, poprawia właściwości otrzymywanego tworzywa piankowego w porównaniu z tym, które otrzymuje się bez udziału związku epoksydowanego. Przez wprowadzanie substancji epoksydowanej otrzymuje się tworzywa piankowe jaśniej zabarwione, elastyczne i o mocnej powierzchni, podczas gdy tworzywa piankowe wytworzone z mieszanin nie zawierających składnika epoksydowanego mają często kruchą powierzchnię.

Zaleca się, aby w mieszkankach zawierających substancje wymienione w punkcie (d), reagujące z eterem winylowym, całkowita ilość eteru winylowego stanowiła co najmniej 50% masy, ilość alkoholu jednowodorotlenowego była taka, aby liczba grup wodorotlenowych dostarczonych w ten sposób była mniejsza od 50% liczby grup winylowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy, ilość czynnika spieniającego powinna wynosić od 2% do 30% wagowych, ilość pozostałych składników takich jak substancje powierzchniowo czynne i substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia winna być mniejsza niż 15% masy mieszaniny.

Wprowadzanie alkoholu jedno lub wielowodorotlenowego do mieszanin przeznaczonych do spieniania, daje szereg udogodnień, w porównaniu do mieszanin zawierających jedynie eter winylowy. Udogodnieniami tymi są: zwiększenie okresu inicjacji pozwalające na kontrolę reakcji spieniania, podczas gdy mieszkanki nie zawierające alkoholu, charakteryzują się niepożądanie krótkim okresem wzbudzenia, powstawanie tworzyw piankowych o mocniejszej powierzchni niż tworzyw, otrzymywanych z mieszanek nie zawierających wspomnianego alkoholu, wytwarzanie tworzyw piankowych o doskonałej strukturze komórkowej, mniej kruchych aniżeli te, które otrzymuje się z mieszanek nie zawierających alkoholu.

Pożądane jest, aby mieszkanki wymienione w punkcie (e) składające się z substancji reagującej z eterem winylowym zawierały od 5% do 75% wagowych eteru winylowego, 10% do 80% wagowych materiału epoksydowanego, zawierającego dwie lub więcej grup epoksydowych w cząsteczce albo mieszaninę jednoepoksydu z poliepoksydem. W tym ostatnim przypadku sumaryczna ilość grup winylowych i epoksydowych, wprowadzonych przez monoepoksyd winna być mniejsza od trzykrotnej sumy liczb grup winylowych i epoksydowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy i poliepoksyd, ilość czynnika spieniającego powinna wynosić 2% do 30% wagowych, pozostałe składniki takie jak substancje powierzchniowo

czynne winny być w ilościach mniejszych niż około 15% wagowych.

Domieszka związku epoksydowego do eteru winylowego pozwala wytwarzać bielsze i zwykle o lepszej powierzchni tworzywa piankowe, aniżeli te, które otrzymuje się z samego eteru. Jednakże, jeżeli zawartość materiału epoksydowanego przekroczy około 25% masy mieszaniny, wówczas tworzywa piankowe mają tendencję do pęknięcia. Jeśli zjawisko to występuje przy mieszkankach zawierających fluorek boru jako inicjator, można mu zapobiec przez użycie zestawu inicjatorów, składającego się z trójfluorku boru i trójmetoksyboroksyny.

Korzystne jest aby mieszanki wymienione w punkcie (f) składające się z substancji reagującej z eterem winylowym zawierały eter winylowy i związek epoksydowy w takich ilościach aby ich całkowita masa była mniejsza od 50% masy mieszaniny, alkohol w takiej ilości aby liczba grup wodorotlenowych dostarczanych w ten sposób nie przekraczała około 75% liczby grup winylowych i epoksydowych wprowadzonych przez eter winylowy i związek epoksydowy. Pozostałe składniki takie jak substancje powierzchniowo czynne, substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia, winny stanowić mniej niż około 15% masy, a czynnik spieniający — od 2% do 30% masy.

Wprowadzenie do mieszaniny przeznaczonej do spieniania zarówno substancji epoksydowej o jednej grupie epoksydowej w cząsteczce, jak i jedno lub wielowodorotlenowego alkoholu zwiększa okres inicjacji powstających pian i powoduje powstawanie tworzyw o mocnej białej powierzchni i doskonałej strukturze komórkowej.

W mieszkankach zawierających substancje wymienione w punkcie (g) eter winylowy stanowi korzystnie co najmniej 30% masy. Całkowita masa fenolu i nienasyconego jednoetylenowego związku winna być taka, aby ilość grup wodorotlenowych i etylenowych, wprowadzonych w ten sposób, była mniejsza od 75% liczby grup winylowych wprowadzonych z eterem winylowym jeżeli w mieszaninie znajduje się dużo fenolu i mała ilość związku etylenowego i nie większa niż trzykrotna ilość grup winylowych, jeżeli mieszanina zawiera duże ilości związku nienasyconego i małe ilości fenolu. Pozostałe składniki takie jak substancje powierzchniowo czynne i substancja uodporniająca na bezpośrednie działanie płomienia winny stanowić mniej niż około 15% wagowych mieszanki a czynnik spieniający — od 2% do 30% wagowych.

Wprowadzenie do mieszanek nienasyconych związków etylenowych powoduje zwolnienie szybkości twardnienia pian i tym samym pozwala na większą kontrolę powstawania piany. W ten sposób można otrzymać tworzywa piankowe o lepszych powierzchniach i zabarwieniach, aniżeli wtedy, gdy nie stosuje się w mieszkankach związku etylenowego.

W mieszkankach zawierających substancje wymienione w punkcie (h) eter winylowy stanowi korzystnie 30% masy mieszanki. Nienasycony je-

dnoetylenowy związek stosuje się w takiej ilości, aby liczba grup etylenowych nie była większa od trzykrotnej liczby grup winylowych wprowadzanych przez wspomniany eter winylowy. Pozostałe składniki takie jak substancja powierzchniowo czynna i substancja uodporniająca na bezpośrednie działanie płomienia winny stanowić mniej niż około 15% masy mieszanki, a czynnik spieniający od 2% do 30% masy.

Wprowadzenie do mieszanek nienasyconych związków etylenowych powoduje zmniejszenie szybkości twardnienia pian i tym samym pozwala na większą kontrolę powstawania piany, aniżeli w przypadku mieszanin, zawierających jedynie eter winylowy.

W mieszkankach zawierających substancje wymienione w punkcie (i) eter winylowy stanowi korzystnie 30% masy mieszanki. Całkowita masa alifatycznego alkoholu jednowodorotlenowego albo wielowodorotlenowego oraz jednoetylenowego nienasyconego związku winna być taka aby całkowita ilość grup wodorotlenkowych i etylenowych była mniejsza od 75% grup winylowych, wprowadzonych przez eter winylowy w przypadku, gdy mieszanki zawierają duże ilości alkoholu i małe ilości związku etylenowego i nie większa od trzykrotnej liczby grup winylowych w przypadku, gdy mieszanina zawiera duże ilości nienasyconego związku etylenowego i małe ilości alkoholu. Pozostałe składniki takie jak substancje powierzchniowo czynne i substancje uodporniające na działanie płomienia winny stanowić mniej niż około 15% masy, a czynnik spieniający — od 2% — do 30% masy.

Zmieszanie alkoholu z eterem winylowym i nienasyconym jednoetylenowym związkiem daje ulepszone tworzywa piankowe, które charakteryzują się niską gęstością i doskonałą strukturą.

Zasługującymi na wyróżnienie mieszkankami zawierającymi substancje wymienione w punkcie (j) są takie, które zawierają przynajmniej 30% wagowych eteru winylowego, związek nienasycony o wiązaniach typu etylenu i związek epoksydowy w takich ilościach, aby liczba grup etylenowych nie była większa od trzykrotnej sumy liczb grup winylowych i epoksydowych, wprowadzonych przez wspomniany eter winylowy i związek epoksydowy od 2% do 30% wagowych czynnika spieniającego i pozostałych składników, takich jak substancja powierzchniowo czynna i substancja uodporniająca na działanie płomienia w ilościach mniejszych niż około 15% masy mieszanki.

Obecność w mieszkankach związku epoksydowego jako dodatku do eteru winylowego oraz nienasyconego związku o wiązaniach typu etylenu daje w wyniku lepsze tworzywa piankowe, charakteryzujące się dobrą, mocną powierzchnią, jasnym kolorem i doskonałą strukturą komórkową.

Substancje uodporniające na bezpośrednie działanie płomienia nadające się do włączenia do mieszanin pniących się, zawierają trójchloroetylofosforan, 2:2-bis-(3',5'-dwubromo-4'-hydroksyfenylo)-propan, kwas chlorendowy i polichlorek winylu z tlenkiem antymonu, lub bez tego tlenku. Związki

fenolowe i kwas chlorendowy uodporniają na bezpośrednie działanie płomienia i reagują z eterami winylowymi. Odpowiednimi substancjami powierzchniowo czynnymi są polimery typu silikonów, których przykłady są podane w belgijskich opisach patentowych nr 582 362 i nr 584 189, to znaczy kopolimery siloksanu z tlenkami alkenów.

Składniki mieszanin przeznaczonych do spieniania można po prostu wymieszać w naczyniu i wlać do formy. Można je również wymieszać w przestrzeni, która ma być wypełniona spienionym tworzywem. Gdy stosuje się mieszanie mechaniczne pożądanym jest dodatek substancji powierzchniowo czynnej, w celu otrzymania pian o małych pęcherzykach. Nie jest to jednak konieczne i tak np. w pewnych urządzeniach dozujących pianę składniki miesza się pod ciśnieniem stosując lotne ciecze, które w temperaturze mieszania występują w postaci gazowej, następnie ciśnienie w sposób kontrolowany obniża się i pniąc się mieszanina zostaje rozpylona. Jednakże w zwykłych urządzeniach dozujących, w których mieszanki pianotwórcze dozują się przed rozpoczęciem właściwego spieniania, pożądanym jest użycie substancji powierzchniowo czynnej. Stwierdzono, że zmniejszenie ilości substancji powierzchniowo czynnej do takiego stopnia, że pęcherzyki pękają właśnie wtedy, gdy polimeryzacja jest skończona, daje tworzywa porowate o znanej strukturze komórek otwartych.

Elastyczne tworzywa piankowe otrzymane sposobem według wynalazku mogą być zastosowane jako materiały wyściełające do mebli, materaców i tym podobnych. Twarde tworzywa piankowe nadają się jako materiały do izolacji cieplnej i dźwiękowej.

Wynalazek wyjaśniono w podanych niżej przykładach, które nie ograniczają jednak zakresu wynalazku.

W przykładach zastosowano korzystnie eter winylowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3',4'-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan. Otrzymuje się go przez kondensację 2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-pirano akroleiny w obecności około 0,3% izopropylanu glinu, utrzymując przez 6 godzin temperaturę

równą 45 °C. Oczyszczony produkt otrzymuje się w wyniku próżniowej destylacji przy 150 °C jednak także z nieprzedestylowanego produktu można wytwarzać zupełnie zadowalające tworzywa piankowe.

Przykład I. 200 g 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanu miesza się z 50 g trójchlorofluorometanu, 2,5 g roztworu trójfluorku boru, przygotowanego z $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, zawierającego 49% BF_3 rozcieńczonego glikolem dwuetylenowym do stężenia wynoszącego 10% BF_3 i 5,0 g silikonu powierzchniowo czynnego (kopolimeru siloksanu z tlenkiem alkenem). Okres inicjacji przed rozpoczęciem spieniania dla tej mieszaniny wynosi około 60 sekund. Mieszaninę energicznie miesza się prawie aż do momentu, w którym zaczyna się proces spieniania, następnie szybko wylewa się do formy, gdzie reaguje, tworząc twarde tworzywo o gęstości około 40,2 kg/m³.

Przykład II do IV. Serię czterech tworzyw piankowych, składających się z różnych eterów winylowych otrzymano w wyniku następującego sposobu postępowania. Miesza się eter winylowy z kopolimerem siloksanu, z tlenkiem alkenem i trójchlorofluorometanem jako czynnikami spieniającym. Następnie dodaje się inicjator trójfluorku boru i mieszaninę wlewa się do papierowego kubka, mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego przez 10 do 15 sekund.

Mierzy się okres inicjacji, okres wzrostu piany i jej wysokość po zakończeniu procesu. Składy mieszanek i właściwości przedstawiono w tablicy I.

Przykłady od 5 do 8. Serię czterech tworzyw piankowych składających się z trój-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo) fosforanu i z różnych eterów winylowych otrzymano w wyniku następującego sposobu postępowania. Miesza się razem fosforan i dodatkowy eter winylowy, jeśli jest obecny i trójchlorofluorometanem jako czynnikami spieniającym. Następnie mieszając, dodaje się inicjatora trójfluorku boru i następnie mieszaninę wylewa do papierowego kubka o pojemności 250 ml. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu i wysokość piany. Mieszanki opisano w tablicy II. Stężenie inicjatora wyraża

Tablica I

Przykład	Eter winylowy	Trójchloro-jedno-fluorometan	Silikon powierzchniowo czynny kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem	Trójfluorek boru 10% w glikolu dwuetylenowym	Okres inicjacji w sek	Okres wzrostu w sek	Wysokość w mm
1	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	0,5 g	1,0 ml	110	10	171,4
2	„ 20 g	5 g	0,5 g	1,4 ml	95	10	140,0
3	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	5 g	0,5 g	1,0 ml	50	20	—
4	„ 10 g	3 g	0,3 g	0,6 ml	165	45	113,0

się w procentach wagowych trójfluorku boru, obecnego w postaci $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, w roztworze glikolu dwuetylenowego.

Przykłady 9 do 12. Następujący szereg czterech mieszanek zawierających tereftalan dwu-3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo- i dodatkowy eter winylowy sporządza się według następującego sposobu. Miesza się razem dwa etery winylowe, substancję powierzchniowo czynną czynnik spieniający. Następnie mieszając dodaje się trójfluorek boru. Mieszanke wlewa się do papierowego kubka i mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu i wysokość piany. Wyniki oraz stosowane proporcje podano w tablicy III.

Przykład 13. Jak opisano uprzednio, polimerizacja eterów winylowych zawierających przynajmniej dwie grupy winylowe w cząsteczce, w obecności kwasów Lewisa jako inicjatorów, przebiega tak bardzo szybko, że otrzymuje się w jej

wyniku tworzywa piankowe ciemno zabarwione, o słabej strukturze. Jakkolwiek dodatek fenolu skracając okres inicjacji, to jednak zwalnia szybkość twardnienia tak, że nie występuje pękanie i otrzymuje się jaśniej zabarwione tworzywa piankowe o poprawionej strukturze. Ilustruje to tablica IV, w której opisano szereg spienianych mieszanek zawierających wzrastające ilości 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropanu. Tworzywa piankowe wytwarza się następująco: sproszkowany 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan rozpuszcza się w 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanie, ogrzewa w temperaturze 130°C przez 30 minut, chłodzi się, dodaje się silikonu powierzchniowo czynnego odpowiednią ilością czynnika spieniającego (trójchlorofluorometanu) i otrzymuje się w ten sposób pierwszą część mieszaniny. Drugą część mieszaniny zawierającą kompleks trójfluorku boru z eterem etylowym rozpuszczo-

Tablica II

Przy- kład	Trój-(3,4-dwuhydro- 2H-pirano-2-metylo)- -fosforan	Dodatkowy eter winylowy	Silikon powierz- niowo czynny	Trójchloro- fluoro- metan	Trójfluorek boru 10% w glikolu dwuetyleno- wym	Okres inicjacji w sek.	Czas wzrostu w sek.	Wysokość piany w mm
5	10 g	—	0,5 g	5 g	1,5 ml	40	50	133,3
6	10 g	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2- -(3,4-dwuhydro-2H-pirano- 2-karboksy)-metan 10 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	35	65	159,0
7	5 g	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pira- no-2-metylo)-adypinian 10 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	25	25	113,0
8	5 g	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-azelainian 10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	30	30	89,0

Tablica III

Przy- kład	Tereftalan dwu-3,4- dwuhydro- 2H-pirano- 2-metylowy	Dodatkowy eter winylowy	Silikon powierz- niowo czynny	Trójchloro- metan	Trójchlorek boru 10% roztwór w glikolu dwuetyleno- wym	Okres inicjacji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość piany w mm
9	10 g	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwu- hydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	45	15	274,0
10	10 g	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)- -adypinian 10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	25	15	274,0
11	10 g	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)- -azelainian 10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	70	15	216,0
12	10 g	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)- -sebacynian 10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	85	15	222,1

nym w glikolu polipropylenowym o ciężarze cząsteczkowym 2025, przyrządza się przez zmieszanie go z resztą czynnika spieniającego. Obie części mieszaniny łączy się używając szybkoobrotowego mieszadła i następnie wylewa do form.

Przykład 14. Sporządzenie żywicy nowolakowej. W kolbie z czterema szybkami o pojemności 12 litrów, zaopatrzonej w chłodnicę, mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się fenol (3120 g) destylowaną wodę (312 ml), 37%-owy wodny roztwór formaldehydu (2200 g) i dwuwodny kwas szczawiowy (24 g).

Proces mieszania jest endotermiczny i temperatura mieszaniny spada do około 5 °C. Mieszaninę ogrzewa się przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną i następnie dodaje się dalsze 24 g dwuwodnego kwasu szczawiowego, po czym całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez dalszą godzinę. W tym czasie wytrąca się biały osad. Następnie dodaje się 6 litrów zimnej wody, usuwa się mieszadło i całość pozostawia się do ochłodzenia w temperaturze pokojowej. Następnie zlewa się za pomocą lewara tyle wody ile jest to możliwe i pozostałość (1 litr) destyluje się w próżni tak długo póki temperatura nie osiągnie 120 °C. W kolbie pozostaje nowolak ważący 3100 g.

Sporządzanie tworzywa piankowego.

Mieszanina A

Surowy 3,4-dwu-
hydro-2H-pirano-
-2-(3,4-dwuhydro-
-2H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 200 g
żywica nowolako-
wa 50 g
silikon powierz-
chniowo czynny

Mieszanina B

10% trójfluorek
boru w roztwo-
rze glikolu poli-
propylenowego
(ciężar cząstecz-
kowy 2025) 3,5 g
trójchlorofluoro-
metan 25 g

(kopolimer silo-
ksanu i tlenku
alkenu) 2 g
trójchlorofluoro-
metan 25 g

Mieszaninę B wlewa się do mieszaniny A i miesza 10 sekund a następnie wlewa do formy o wymiarach 214 × 214 × 366 cm. Po okresie indukcji wynoszącym 31 sekund piana osiąga wysokość 305 mm. Całkowita gęstość wynosi 32,2 kg/m³. Siła potrzebna do wywołania 10% sprężenia wynosi 1,12 kG/cm² równolegle do kierunku wzrostu i 0,45 kG/cm² prostopadle do niego.

Przykład 15. Dla wytworzenia tworzywa piankowego obie mieszaniny sporządza się i miesza jak w przykładzie 14.

Mieszanina A

Surowy 3, 4-dwuhydro-
2H-pirano-2-(3, 4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 200 g
2:2-dwu - p - hydrokso-
fenylopropan 30 g
2:2-bis (3', 5'-dwubro-
mo-4'-hydroksyfenylo)-
propan 50 g
silikon powierzchniowo
czynny kopolimer silok-
sanu i tlenku alkenu 2 g
trójchlorofluorometan 30 g

Mieszanina B

10% trójfluorku boru w
roztworze glikolu poli-
propylenowym (ciężar
cząsteczkowy 2025) 3,5 g
trójchlorofluorometan 30 g

Po trwającym 13 sekund okresie inicjacji otrzymuje się blok tworzywa piankowego o gęstości wynoszącej 17,5 kg/cm³.

Siła potrzebna do uzyskania 10% sprężenia wy-

Tablica IV

Destylowany 3,4-dwuhydro- 2H-pirano-2- (3,4-dwuhydro- 2H-pirano-2- karboksy)- metan	2:2-dwu- p-hydrokso- fenylo- propan	Trójchloro- fluoro- metan	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkanu)	Trójfluorek boru w roz- tworze glikolu polipropyleno- wego	Glikol polipropy- lenowy	Okres indukcji	Gęstość w kg/m ³	Siła potrzebna do uzyskania 10% sprężenia kG/cm ²	
								I pionowo do kierunku wzrostu	II równolegle do kierunku wzrostu
190 g	—	50 g	0,5 g	0,5 g	10 g	—		Mieszanina zwęglą się i nie rośnie	
190 g	10 g	50 g	2,0 g	2,5 g	10 g	6 min		Mieszanina zwęglą się i nie rośnie	
190 g	20 g	50 g	2,0 g	2,5 g	10 g	55 sek		Mieszanina rośnie do wysokości 102,0 mm i zwęglą się	
190 g	30 g	50 g	2,0 g	2,5 g	10 g	110 sek		Mieszanina pieni się ale ciemnieje i pęka	
190 g	40 g	50 g	2,0 g	2,5 g	10 g	105 sek	29,9	0,58	1,05
190 g	50 g	50 g	2,0 g	2,5 g	10 g	39 sek	35,4	0,97	2,12

Z dwóch ostatnich mieszanek wytwarza się tworzywa piankowe o dobrych właściwościach.

nosi 1,12 kG/cm² równolegle do kierunku wzrostu i 0,41 kG/cm² prostopadle do niego. Tworzywo piankowe jest samogasnące według ASTM-1692-59-T dzięki zawartemu w nim 2:2-dwu-(3', 5'-dwubromo-4'-hydroksyfenylo)-propanowi.

Przykład 16. Dwie mieszanki przygotowuje się i miesza tak jak w przykładzie 14.

Mieszanina A

Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3, 4-dwuhydro-2 H-pirano - 2-karboksy)-metan 190 g
2 : 2-dwu-p-hydroksy - fenylpropan 60 g
żywica o niskim ciężarze cząsteczkowym, produkt kondensacji 2:2-dwu - p - hydroksyfenylpropanu z epichlorohydryną 10 g

Mieszanina B

10% fluorek boru w glikolu polipropylenowym (ciężar cząsteczkowy 2025) 2,5 g
trójchlorofluorometan 50 g
silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkilenu) 2 g

Otrzymane tworzywo piankowe ma gęstość równą 35,4 kg/m³. Siła potrzebna do otrzymania 10% sprężenia wynosi 2,12 kG/cm² równolegle w kierunku wzrostu i 0,97 kG/cm² prostopadle do niego.

Przykłady 17 do 31. Przygotowuje się 15 przeznaczonych do spieniania mieszanek. W skład każdej z nich wchodzi następująca mieszanina: surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g

Tablica V

Składniki inicjatora	Proporcje składników gramy
A. pięcioclorek fosforu, kompleks fluorku boru z eterem, glikol dwuetylenowy	1/1/9
B. kwas ortofosforowy, kompleks fluorku boru z cząsteczką eteru, glikol dwuetylenowy	0,5/2/10
C. kwas octowy, BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	0,5/1/5
D. kwas trójchloooctowy, BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	1,5/1,5/5
E. kwas trójfluorooctowy, BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	1/1,5/5
F. kwas siarkowy, BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	0,25(0,75)10
G. kwas wolframianokrzemowy, Br·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	0,5/1/1,5
H. chlorek cynowy, fluorek boru dwuwodny, glikol dwuetylenowy	1/0,5/10
I. chlorek cynowy, kwas nadchlorowy, glikol dwuetylenowy	1/0,5/20
J. kwas nadchlorowy, BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, glikol dwuetylenowy	0,5/0,3/8
K. kwas fluoroborowy, glikol dwuetylenowy	2/8
L. chlorek cynowy, glikol dwuetylenowy	1/9
M. chlorek cynowy	—
N. fluorowodór, glikol dwuetylenowy	5/5
O. kompleks trójfluorku boru z fenolem, glikol dwuetylenowy	5/5

2:2-dwu-p-hydroksyfenylpropan 5 g
trójchlorofluorometan 5 g
silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkeny) 0,5 g

5 Każda z powyższych piętnastu mieszanek zawiera inne inicjatory.

Piętnaście zestawów inicjatorów dla tych mieszanek przedstawia tablica V.

10 Odmierzone ilości inicjatora dodaje się energicznie mieszając do mieszaniny pierwszej, która znajduje się w papierowym kubku. Ilości inicjatora i właściwości piętnastu mieszanek przedstawiono w tablicy VI.

15 Przykład 32. 100 g surowego 3,4-dwuhydro-2H - pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanu miesza się z 25 g p - nitrofenolu i ogrzewa w 65°C aż do uzyskania roztworu. 20 g trójchlorofluorometanu i 1,25 g silikonu powierzchniowo czynnego — produktu kopolimeryzacji siloksanu i tlenku alkilenu, dodaje się do mieszaniny mieszając aż do rozpuszczenia. Dodaje się do uzyskanego roztworu 1,75 ml roztworu kwasu fluoroborowego po czym miesza przez 50 sekund i otrzymuje się pianotwórczą mieszaninę, która ulega spienianiu i twardnieje w ciągu następnych 5 sekund dając żółte, lekko szorstkie tworzywo piankowe.

30 Przykłady 33 i 34. Dwa tworzywa piankowe otrzymuje się z 2:2-dwu-p-hydroksyfenylpropanu i różnych eterów winylowych stosując następujący sposób postępowania. Eter winylowy, 2:2-dwu-p-hydroksyfenylpropan, silikon powierzchniowo czynny — produkt kopolimeryzacji siloksanu z tlenkiem alkilenu i trójchlorofluorometan miesza się razem. Następnie dodaje się trójfluorku boru, mieszaninę wlewa do papierowego kubka o pojemności 250 ml, miesza się przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres indukcji, czas wzrostu piany i wysokość jej po skończonym spienianiu. Właści-

Tablica VI

Przykład	Inicjator	Ilość inicjatora w kroplach	Okres indukcji sekundy	Wysokość piany w mm
17	A	30	180	63,5
18	B	15	30	191,0
19	C	35	180	127,0
20	D	30	45	76,1
21	E	20	100	152,5
22	F	25	30	152,5
23	G	25	25	177,9
24	H	20	230	177,9
25	I	20	60	197,0
26	J	8	35	127,0
27	K	20	110	197,0
28	L	20	600	184,0
29	M	10	780	152,5
30	N	30	450	152,5
31	O	31	300	165,0

wości mieszanek pianotwórczych przedstawiono w tablicy VII.

Przykład 36. Przygotowuje się następujące dwie mieszanki:

Mieszanina A

Destylowany 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan	170 g
2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan	30 g
trójchlorofluorometan	50 g
glikol polipropylenowy o ciężarze cząsteczkowym 2025	30 g
silikon powierzchniowo czynny — kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu	2 g

Mieszanina B

trójfluorek boru 10% w glikolu dwuetylenowym	2,5 g
--	-------

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą szybkoobrotowego mieszadła. Po 10 sekundach mieszaninę wylewa się do formy a po 40 sekundach mieszanka pieni się tworząc jasnobrązową pianę o gęstości 35,4 kg/m³. Siła potrzebna do uzyskania 10% sprężenia wynosi 0,93 kG/cm² równolegle do kierunku wzrostu i 0,13 kG/cm² prostopadle do niego.

Przykład 37. Surową żywicę styrenowo-metakrylanową zawierającą 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy) - metan, przygotowuje się według następującego sposobu. W kolbie o pojemności 2 litry z trzema szyjami zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, umieszcza się 400 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425. Następnie podaną niżej mieszaninę dodaje się w jednakowych odstępach czasu przez ponad 2 godziny tak, aby reakcja polimeryzacji przebiegała w temperaturze 120°C.

Styren	420 g
kwask metakrylowy	180 g
nadtlenek benzoilu	18 g
nadtlenek III-rzęd. butylu	6 g

Po dodaniu całej mieszaniny, zawartość kolby miesza się przez dalsze 5 godzin w temperaturze

120°C. Następnie temperaturę obniża się do 90°C i utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez 14 godzin. Następnie temperaturę podnosi się do 110°C i powoli mieszając dodaje się 7,5 g dwumetyloaminy otrzymanej z destylowanych kwasów oleju kokosowego o przybliżonym wzorze (CH₃)₂NC₁₂H₂₅ (Armeen DMCD).

Następnie wlewa się do kolby tlenku butylenu-1,2 w takiej ilości, aby rurka wylotowa wkraplacza zanurzona była w cieczy. Ponieważ temperatura mieszaniny jest wyższa od temperatury wrzenia tlenku butylenu, sposób ten ma zapobiec jego odparowaniu. W temperaturze 100°C utrzymuje się mieszaninę reakcyjną przez 4 godziny, następnie po obniżeniu do 90°C utrzymuje się w niej przez 12 godzin. Masa jest lepka i zabarwiona na kolor brązowy. Miareczkowanie próbki wskazuje, że tylko 10,5 g ze 180 g kwasu metakrylowego pozostaje niezestryfikowane. Następnie mieszając dodaje się 500 g surowego 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2 karboksy) - metanu. Przygotowuje się dwie następujące mieszaniny.

Mieszanina A

Mieszanina B

25	Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan	150 g	Trójfluorek boru 10% roztwór w glikolu dwuetylenowym	15 g
30	2:2-dwu (3', 5'-dwubromo-4'-hydroksyfenylo) - propan	25 g		
35	Żywica styrenowo-metakrylowa, zawierająca 3,4-dwuhydro-2 H - pirano-2-(3,4 - dwuhydro-2H-pirano - 2 - karboksy)-metan	75 g		
40	trójchlorofluorometan	50 g		
45	silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkilenu)	1 g		

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą szybkoobrotowego mieszadła. Po 10 sekundach mieszaninę wlewa się do formy, po 3,5 minutach zaczyna się spienianie, w wyniku którego otrzymuje się półtwarde tworzywo piankowe o otwartych komórkach.

Tablica VII

Przykład	Eter winylowy	2:2-p-dwu-hydroksy-fenylo-propan	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu)	Trójchlorofluorometan	Trójfluorek boru 10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym	Okres indukcji w sek	Okres wzrostu w sek	Wysokość piany w mm
33	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	120	120	76,1
34	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-fumarany 10 g	3 g	0,5 g	5 g	0,6 ml	20	10	152,5

Przykład 38—44. Serię siedmiu tworzyw piankowych przygotowuje się z 2:2-dwuhydro-p-hydroksyfenylopropanu glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym równym 2025 i z różnych eterów winylowych używając następującego sposobu postępowania. Eter winylowy 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan, glikol polipropylenowy, silikon powierzchniowo czynny — (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) i tróchlorofluorometan (czynnik spieniający) miesza się razem. Następnie po dodaniu fluorku boru mieszaninę wlewa się do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu piany i jej wysokość po zakończeniu wzrostu. Ilość stosowanych składników oraz właściwości mieszanek pianotwórczych pokazano w tablicy VIII.

Przykłady 45—63. Tworzywa piankowe wytwarza się w następujący sposób. Przygotowuje się dwie mieszaniny. Mieszanina A zawiera destylowany 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan, 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan i żywicę o niskim ciężarze cząsteczkowym, będącą produktem kondensacji epichlorohydryny i 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropanu i silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu). Mieszanina B zawiera tróchlorofluorometan (czynnik spieniający) i inicjator — trójfluorek boru. Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą mieszadła

mechanicznego. Po 10 sekundach mieszaninę wlewa się do formy. W tablicy IX opisano skład mieszanek i otrzymane z nich tworzywa piankowe.

5 Przykłady 64—69. Przygotowuje się serię sześciu tworzyw piankowych zawierających 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan, epoksydowane poliolefiny o dużej lepkości („Oxiron” 2000) i różne etery winylowe według następującego sposobu postępowania. Eter winylowy, 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan epoksydowane poliolefiny, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) i tróchlorofluorometan miesza się razem. Dodaje się trójfluorek boru i następnie całość wlewa do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza przez 10 do 15 sekund. Pomierzono okres inicjacji, okres wznoszenia się i wysokość piany po wzroście a wyniki zamieszczono wraz ze składem mieszanek w tablicy X.

20 Przykład 70. Przygotowuje się dwie następujące mieszanki.

Mieszanina A

Mieszanina B

25 Surowy 3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan 200 g silikon powierzchniowo czynny (kopolimer silok-

Glikol polipropylenowy ciężar cząsteczkowy 2025 200 g trójfluorek boru (48% kompleks z eterem) 7,5 g

Tablica VIII

Przykład	Eter winylowy	2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan	Glikol polipropylenowy	Silikon powierzchniowo czynny	Tróchlorofluorometan	Trójfluorek boru 10% roztwór w glikolu dwuetylenowym	Okres indukcji w sek	Okres wzrostu w sek	Wysokość w mm
38	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	5 g	7 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	90	45	266,0
39	„ 20 g	5 g	10 g	0,5 g	5 g	1,2 ml	115	60	248,0
40	bis-(3,4-dwuhydroksy-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	130	30	139,9
41	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	5 g	7 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	80	30	160,0
42	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	5 g	7 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	120	30	89,0
43	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	7 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	110	30	76,1
44	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	5 g	7 g	0,5 g	5 g	5,0 ml	25	30	102,5

Tablica IX

Przykład	Destylowany 3,4-dwuhydro- 2H-pirano-2- (3,4-dwuhydro- 2H-pirano-2- karnoksy)- metan	2:2-dwu- p-hydroksy- fenylo- propan	Żywica o nis- kim ciężarze cząsteczkowym kondensat epi- chlorohydryny z 2:2-dwu-p- hydroksyfenylo- propanem	Silikon powierzch- niowo czynny kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu	Trój- chloro- fluoro- metan	Trójfluo- rek boru 10% roztwór w glikolu dwuetyle- nowym	Okres indukcji	Gęstość w kg/m ³	Siła potrzebna do uzy- skania 10% sprężenia kG/cm ²	
	gramy	gramy	gramy	gramy	gramy	gramy	sek		równoległe do kierunku wzrostu piany	prostopadłe do kierunku wzrostu piany
45	195	50	5	2	50	2,5	30	24,2	1,85	0,63
46	190	50	10	2	50	2,5	22	25,8	1,24	0,63
47	180	50	20	2	50	2,5	23	28,4	1,37	0,44
48	170	50	30	2	50	2,5	26	28,4	1,28	0,45
49	140	50	60	2	50	4	18	25,8	1,45	0,44
50	120	50	80	2	50	4	17	25,8	1,53	0,44
51	100	50	100	2	50	4	26	24,2	1,35	0,34
52	195	30	5	2	50	2,5	37	22,6	1,28	0,58
53	190	30	10	2	50	2,5	42	20,9	1,10	0,50
54	180	30	20	2	50	2,5	39	21,2	1,11	0,44
55	170	30	30	2	50	2,5	29	22,6	0,88	0,36
56	160	30	40	2	50	2,5	35	24,2	0,87	0,36
57	120	30	80	2	50	4	21	24,2	1,02	0,35
58	100	30	100	2	50	4	26	25,8	1,00	0,30
59	170	10	30	2	50	4	64	26,4	0,61	0,27
60	160	10	40	2	50	4	47	22,6	0,72	0,26
61	140	10	60	2	50	4	61	24,2	0,60	0,28
62	120	10	80	2	50	4	40	24,2	0,74	0,30
63	100	10	100	2	50	4	40	32,2	0,83	0,45

Tablica X

Przy- kład	Eter winylowy	2:2-dwu-p- hydroksy- fenylo- propan	Epoksy- dowany poliolefin o dużej lepkości	Silikon powierzch- niowo czynny	Trójchloro- fluoro- metan	Trójfluorek boru w (10%-owy roztwór glikolu dwuetyle- nowym)	Okres indukcji w sek	Okres inicjacji w sek	Wysokość w mm
64	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2- -(3,4-dwuhydro-2H-pirano- -2-karboksy)-metan 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	4	20	229
65	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	4	40	197
66	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)- -bursztynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	7	60	172
67	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-azeloinian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,4 ml	6	30	140
68	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	8	30	95
69	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	7	35	95

sanu z tlenkiem alkile-
nu) 5 g
trójchlorofluoro-
metan 50 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą szybkoobrotowego mieszadła. Po 10 sekundach mieszaninę wlewa się do formy. Spienianie zaczyna się po 95 minutach. Tworzy się jasno zabarwione tworzywo piankowe.

Przykład 71. Żywicę styrenowo-metakrylanową zawierającą 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan, przygotowuje się następująco: w kolbie z trzema szyjami zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, umieszcza się 400 g glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425. Następującą mieszaninę dodaje się w jednakowych odstępach czasu przez ponad 2 godziny, tak aby reakcja polimeryzacji przebiegała w temperaturze 120°C.

styren 420 g
kwas metakrylowy 180 g

nadtlenek benzoilu 18 g
nadtlenek III-rzęd. butylu 6 g

Od chwili, gdy cała mieszanina została dodana, zawartość kolby miesza się przez dalszych 5 godzin w temperaturze 120°C. Następnie temperaturę obniża się do 90°C i utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez 14 godzin. Następnie temperaturę mieszaniny podnosi się do 110°C i powoli mieszając dodaje się 7,5 g dwumetyloaminy dostarczonej z destylowanych kwasów oleju kokosowego o przybliżonym wzorze $(CH_3)_2NC_{12}H_{25}$ („Armeen” DHCD). Następnie z wkraplacza wlewa się do kolby tlenek butylenu-1,2 w ten sposób, aby rurka wylotowa zanurzona była w cieczy. Ponieważ temperatura mieszaniny jest wyższa od temperatury wrzenia tlenu butylenu, sposób ten ma zapobiec jego odparowaniu. W temperaturze 100°C utrzymuje się mieszaninę reakcyjną przez 4 godziny, następnie obniża się ją do 90°C i utrzymuje w niej przez 12 godzin. Masa jest lepka i zabarwiona na kolor jasnobrazowy. Miareczkowanie próbki wskazuje, że 10,5 g ze 180 g kwasu metakrylowego pozostaje niezestry-

Tablica XI

Przy- kład	Eter winylowy	Glikol polipropyle- nowy o ciężarze cząstecz- kowym 2025	Silikon powierzchniowo- czynny (kopolimer siloksanu z tlen- kiem alkilenu)	Trójchloro- fluoro- metan	Trójfluorek boru (10%-owy roz- twór w glikolu dwuetyleno- wym)	Okres inicjacji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
72	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2- (3,4-dwuhydro-2H-pirano- -2-karboksy)-metan 20 g	10 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	250	40	235
73	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	50	10	165
74	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)- bursztynian 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,2 ml	75	20	260
75	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,2 ml	110	20	134
76	„ 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	95	20	172
77	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	125	10	134
78	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	7 g	0,5 g	5 g	2,5 ml	45	20	203
79	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-fumaran 20 g	3 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	60	7	114

fikowane. Następnie mieszając dodaje się 500 g surowego 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanu.

Przygotowuje się dwie następujące mieszanki:

Mieszanina A

Surowy 3,4 - dwuhydro-2H-pirano-2-(3, 4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan 125 g
Żywica styrenowo-meta-
krylowa, zawierająca
3, 4-dwuhydro-2-pirano-
-2-(3, 4 - dwuhydro - 2H-
pirano - 2 - karboksy) -
metan 75 g
Silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silok-
sanu z tlenkiem alkile-
nu) 1 g
trójchlorofluorometan 50 g

Mieszanina B

trójfluorek boru, 10%-
owy roztwór w glikolu
dwuetylenowym 15 g

Po unieruchomieniu mieszkadła mechanicznego mieszaninę B dodaje się do formy z mieszaniną A. Po 60 sekundach rozpoczyna się proces spieniania. Tworzy się ciemno zabarwione tworzywo piankowe, którego gęstość wynosi 22,4 kg/m³.

Przykład 72—79. Serię ośmiu tworzyw piankowych zawierających glikol polipropylenowy o ciężarze cząsteczkowym 2025 i różne etery winylowe przygotowuje się według następującego sposobu postępowania. Eter winylowy, glikol polipropylenowy, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) i trójchlorofluorometan miesza się razem. Następnie dodaje się trójfluorek boru i mieszaninę wlewa się do papierowego kubka o pojemności 250 ml., a następnie miesza się przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, okres wzrostu piany i jej wysokość. Skład mieszanek i ich właściwości przedstawiono w tablicy XI.

Przykład 80 A. 10 g 2-(2-formylo-3,4-dwuhydro-1, 2-piranol)-2-(3, 4-dwuhydro-1,2-piranylo)-karbinolu miesza się z 2 g polipropoksylopenterytrolu („Pluracol” Pe P 450) i 0,1 g silikonu powierzchniowo czynnego (kopolimeru siloksanu z tlenkiem alkilenu) stosując szybkoobrotowe mieszkadło mechaniczne. Po 2 minutach mieszania dodaje się 2 g trójchlorofluorometanu i 0,1 g roztworu zawierającego 10% wagowych kwasu fluoroborowego w glikolu dwuetylenowym. Mieszaninę wlewa się do formy, gdzie ulega spienieniu tworząc białe i kruche tworzywo piankowe.

Przykład 80 B. 10 g 2-(2-formylo-3,4-dwuhydro-1,2-piranylo)-2-(3, 4-dwuhydro-1, 2-piranylo)-karbinolu miesza się z 2 g polipropylanu pentaerytrytu („Pluracol” Pe P 450) i z 0,1 g silikonu powierzchniowo czynnego (kopolimeru siloksanu z tlenkiem alkilenu) stosując szybkoobrotowe mieszkadło mechaniczne. Po dwóch minutach mieszania dodaje się 2 g trójchlorofluorometanu i 0,2 g roz-

tworu otrzymanego przez rozcieńczenie 48—50% kwasu fluoroborowego glikolem dwuetylenowym do stężenia 10% wagowych. Mieszanina po wylaniu do formy i po okresie indukcji trwającym 2 minuty spienia się tworząc lekko zabarwione kruche tworzywo piankowe, o mocnej szorstkiej powierzchni.

Przykład 81. Przygotowuje się następujące dwie mieszanki.

Mieszanina A

Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan 150 g
żywica epoksynowo-
lakowa (Dow „DEN” 438) 50 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silok-
sanu z tlenkiem alkile-
nu) 2,5 g
trójchlorofluoro-
metan 50 g
trójmetoksyboroksy-
na 10 g

Mieszanina B

Trójfluorek boru (10%
roztwór w glikolu dwu-
etylenowym) 7,5 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A energicznie mieszając. Po 20 sekundach wymieszany roztwór wlewa się do formy i po następnych 80 sekundach następuje spienienie, w wyniku którego otrzymuje się prawie białe tworzywo piankowe o dobrej strukturze, którego gęstość wynosi 22,6 kg/m³. Siła potrzebna do uzyskania 10% sprężania wynosi 0,343 kG/cm² w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu piany i 0,519 kG/cm² w równoległym do niego.

Przykład 82. Przygotowuje się dwie następujące mieszaniny:

Mieszanina A

Surowy 2,3 - dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan 100 g
Żywica o niskim cięża-
rze cząsteczkowym (pro-
dukt kondensacji epi-
chlorohydryny i 2:2-p-
-dwi - hydroksyfenylo-
propanu) 100 g
silikon powierzchniowo
czynny 2,5 g
trójchlorofluoro-
metan 50 g
trójmetoksyboroksy-
na 10 g

Mieszanina B

Trójfluorek boru 10%
roztwór w glikolu dwu-
etylenowym 7,5 g

Energicznie mieszając mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A. Po 20 minutach mieszaninę wlewa się do formy i po 73 sekundach zaczyna się spienianie. Powstaje białe tworzywo piankowe o mocnej powierzchni. Gęstość tworzywa wynosi 24,2 kg/m³. Siła potrzebna do uzyskania 10% sprężania wynosi 0,532 kG/cm² równoległe do kierun-

ku wzrostu piany i 0,386 kG/cm² prostopadle do niego.

Przykład 83. Przygotowuje się następujące dwie mieszaniny:

Mieszanina A

Surowy 3, 4-dwuhydro-
-2H-pirano-2- (3, 4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 50 g
dwutlenek winylcyklo-
heksenu 150 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alki-
lenu) 2,5 g
trójchlorofluoro-
metan 60 g

Mieszanina B

Trójmetoksyboroksyna 6 g 10

Mieszaninę A miesza się z mieszaniną B stosu-
jąc szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne. Po
10 sekundach mieszaninę wlewa się do formy i po
91 sekundach rozpoczyna się spienianie. W wyni-
ku wzrostu piany otrzymuje się szorstkie białe
tworzywo piankowe, które w czasie chłodzenia nie
kurczy się.

Przykład 84. Przygotowuje się dwie nastę-
pujące mieszaniny:

Mieszanina A

Eter polialloglicydylowy 150 g
surowy 3,4-dwuhydro-
-2 H-pirano-2-(3,4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 50 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alki-
lenu) 2,5 g
trójchlorofluoro-
metan 50 g

Mieszanina B

Trójfluorek boru (10%
roztwór w glikolu dwu-
etylenowym) 5 g

Mieszaninę A miesza się z mieszaniną B używa-
jąc szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego.
Po 10 sekundach mieszaninę wlewa się do formy
i po 30 sekundach rozpoczyna się spienianie. Otrzy-
muje się szorstkie tworzywo piankowe o gęstości
22,6 kg/m³.

Przykłady 85 do 90. Otrzymuje się serie
sześciu tworzyw piankowych, zawierających epo-
ksydowane poliolefiny o wysokiej lepkości („Oxi-
ron” 2000) i różne etery winylowe, według nastę-
pującego sposobu.

Eter winylowy, epoksydowaną olefinę, silikon
powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu
i tlenku alkilenu) i czynnik spieniający, trójchloro-
fluorometan miesza się razem. Następnie dodaje

Tablica XII

Przy- kład	Eter winylowy	Epoksydowana poliolefina o wysokiej lepkości	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlen- ku alkilenu)	Trójfluoro- chloro- metan	Fluorek boru 10%-owy roztwór w glikolu dwuetyleno- wym	Okres inicjacji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
85	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2- -(3,4-dwuhydro-2H-pirano- -2-karboksy)-metan 20 g	10 g	0,5 g	5 g	0,25 ml	10	2	54,6
86	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	7	20	139,0
87	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	5	50	173,0
88	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	8	20	122,0
89	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	10	15	127,0
90	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-ftalan 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	5	15	95,3

Tablica XIII

Przykład	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan	Kwas dwukarboksylowy	Dodatki	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu)	Trójchlorkloro-fluorometan	Kwas p-toluenosulfonowy (10% roztwór w octanie etylu)	Glikol polipropylenowy i trójfluorek boru ciężar cząst. 2025	Okres inicjacji w sekundach	Gęstość kg/m ³
94	20 g	kwas sebacynowy 2,5 g	—	0,1 g	5 g	0,05 g	0,6 g	23	33,8
95	20 g	kwas ftalowy 2,5	—	0,1 g	5 g	—	0,6 g	22	27,4
96	200 g	kwas chlorendowy 25 g	—	1 g	50 g	—	5 g	85	37,1
97	200 g	kwas chlorendowy 12,5 g	2:2-dwu-p-hydroksy-fenylpropan 35 g	1 g	50 g	—	5,5 g	41	30,6
98	20 g	kwas chlorendowy 2,5 g	maleinian dwubutylu 2,5 g	0,1 g	5 g	—	0,6 g	140	40,3
99	20 g	kwas sebacynowy 2,5 g	stearynian winylu 2,5 g	0,1 g	5,5 g	0,05 g	0,6 g	32	33,8
100	20 g	kwas ftalowy 2,5 g	epoksydowane poliolefiny (Oxiron 2000) 1 g	0,1 g	5 g	—	0,6 g	20	25,8

Tablica XIV

Przykład	Eter winylowy	Prepolimer zawierający grupy karbamyłowe	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu)	Trójchlorkloro-fluorometan	Trójfluorek boru 10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym	Okres inicjacji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
101	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	1 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	210	15	197,0
102	„ 20 g	4 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	30	10	286,0
103	„ 20 g	4 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	8	5	19,2
104	„ 20 g	8 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	60	30	292,0
105	„ 20 g	12 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	120	45	286,0
106	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	6 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	20	10	248,0
107	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	6 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	60	20	248,0
108	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	6 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	50	15	230,0

się fluorek boru i mieszaninę wlewa się do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, okres wzrostu piany i jej wysokość po zakończeniu procesu. Mieszanki i ich właściwości podano w tablicy XII.

Przykład 91. Następujące składniki mieszaniny ogrzewa się do 60°C stale mieszając:
 Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 280 g
 żywica o niskim ciężarze cząsteczkowym (produkt kondensacji epichlorohydryny i 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan) 80 g
 ftalan dwuglicerylu 40 g
 silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkilenu) 2 g

Mieszanekę następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i miesza z 50 g trójchlorofluorometanu i z 5 ml roztworu fluorku boru (jako $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) w glikolu dwuetylenowym, zawierającym 20% składnika czynnego. Po okresie inicjacji trwającym 35 sekund mieszanina spienia się i powstaje biała, elastyczne tworzywo piankowe o mocnej powierzchni, dobrej strukturze. Wysokość piany wynosi 279 mm.

Przykład 92. Następujące składniki:
 surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 14 g
 żywica o niskim ciężarze cząsteczkowym (produkt kondensacji epichlorohydryny i 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropanu) 4 g
 trój-(hydroksyetylo) — pochodna kwasu trójmelitowego 2 g
 silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) 0,2 g
 miesza się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego przez 1 minutę, a następnie dodaje się 2 g trójchlorofluorometanu. Po dodatkowym mieszaniu trwającym 30 sekund, dodaje się 0,5 ml roztworu zawierającego 20% wagowych trójfluorku boru w glikolu dwuetylenowym. Mieszanekę miesza się jeszcze przez 30 sekund i wylewa do formy. Po okresie inicjacji wynoszącym 65 sekund mieszanina spienia się i uzyskuje się tworzywo piankowe o białej mocnej powierzchni i jasnobrązowym przekroju oraz o doskonałej strukturze. Wysokość piany 216 mm.

Przykład 93. Następujące składniki:
 surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 14 g
 żywica o niskim ciężarze cząsteczkowym (produkt kondensacji epichlorohydryny i 2:2-dwu-p-fenylopropanu) 4 g
 polipropoksylan pentaerytrytu („Pluracol” Pe P 450) 2 g
 silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) 0,2 g
 miesza się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego przez 1 minutę, a następnie dodaje się trójchlorofluorometan. Miesza się dodatkowo przez 30 sekund i dodaje się 0,3 ml roztworu zawierającego 20% wagowych trójfluorku boru w glikolu dwuetylenowym. Mieszanekę miesza się jeszcze przez 30 sekund i wylewa do formy. Po

okresie indukcji trwającym 10 minut mieszanina spienia się i powstaje tworzywo piankowe o mocnej chropowatej powierzchni.

Przykłady 94—100. Przygotowuje się serię siedmiu tworzyw piankowych zawierających 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3, 4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan i różne kwasy dwukarboksyłowe. Niektóre z tworzyw zawierają dodatkowo nienasycone związki zawierające w pozycji alfa i beta podwójne wiązanie albo fenole lub związki epoksydowe. Eter winylowy, kwas dwukarboksyłowy i jeśli się używa nienasycony związek albo fenol lub substancję epoksydowaną, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu) i czynnik spieniający — trójchlorofluorometan miesza się wszystko razem. Inicjator trójfluorek boru i jeśli się używa kwas p-toluenosulfonowy, inicjator dodaje się i miesza za pomocą mieszadła mechanicznego przez dalsze 10 sekund. Mieszaninę następnie wlewa się do formy. Mieszanki i własności otrzymanych tworzyw piankowych przedstawiono w tablicy XIII. Kwasy karboksylowe regulują szybkość reakcji i wzrostu piany. Otrzymano tworzywa piankowe o mocnej powierzchni i równej jasnej strukturze.

Przykłady 100 do 108. Prepolimer zawierający grupy karbamyłowe przygotowuje się w sposób następujący: Pentandiol-1,5 (52,1 g i 0,5 mola) dodaje się kroplami mieszając za pomocą mechanicznego mieszadła do tolueno-2,4-dwuiżocyanianu (174 g, 1 mol). Okresowo chłodząc utrzymuje się temperaturę mieszaniny w granicach 60°C—70°C. Widmo w podczerwieni prepolimeru wskazuje na obecność wolnych grup izocyjanianowych, natomiast nie wykazuje grup wodorotlenowych.

Następujących osiem tworzyw piankowych zawierających prepolimer z grupami karbamyłowymi i różne etery winylowe sporządza się według podanego niżej przepisu. Eter winylowy, prepolimer zawierający grupy karbamyłowe, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu) i trójchlorofluorometan miesza się razem. Następnie dodaje się inicjatora fluorku boru i mieszaninę wlewa do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza się przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu piany i jej wysokość po zakończeniu procesu. Mieszanki i właściwości powstałych tworzyw piankowych podano w tablicy XIV.

Przykłady 109 do 115. Prepolimer zawierający grupy karbamyłowe przygotowuje się w następujący sposób. Tolueno 2,4-dwuiżocyanian (87 g, 0,5 mola) wkrapla się mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego do pentadiolu-1,5 (104,2 g, 1 mol). Okresowo chłodząc utrzymuje się temperaturę mieszaniny w granicach 60°C—65°C. Otrzymany polimer jest bezbarwny jak szkło i bardzo lepki. Widmo w podczerwieni wykazuje obecność wolnych grup wodorotlenowych, brak natomiast grup izocyjanianowych.

Szereg siedmiu tworzyw piankowych zawierających opisany wyżej prepolimer z grupami karbamyłowymi i różne etery winylowe, wytwarza się

według następującego przepisu. Eter winylowy, prepolimer zawierający grupy karbamyłowe, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem) i trójchlorofluorometan — czynnik spieniający miesza się razem. Następnie dodaje się inicjatora — trójfluorku boru i wlewa się mieszaninę do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza się przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu i wysokość piany po zakończeniu. Mieszanki i właściwości otrzymanych pianek podano w tablicy XV.

Przykłady 116 do 121. Szereg sześciu tworzyw piankowych wytwarza się w następujący sposób:

Najpierw przygotowuje się mieszaninę składającą się z surowego 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanu, fenolu, nienasyconego związku, substancji powierzchniowo czynnej i czynnika spieniającego — trójchlorofluorometanu.

Następnie mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego dodaje się do mieszanki inicjatora trójfluorku boru. Po 5 sekundach mieszaninę wlewa się do formy.

W tablicy XVI opisano mieszanki i otrzymane z nich tworzywa piankowe.

Przykład 122. Przygotowuje się dwie następujące mieszanki:

Mieszanina A

Surowy 3,4-dwuhydro-2 H - pirano - 2 - (3, 4 - dwuhydro-2 H - pirano-

Mieszanina B

trójfluorek boru (10% roztwór w glikolu dwumetylenowym) 3,8 g

-2-karboksy)-metan 200 g
2 : 2 - dwu-p-hydroksy - fenylopropan 50 g
5 stearynian winylu 50 g
silikon powierzchniowo czynny — (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkanu) 1 g
10 trójchlorofluorometan 50 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego. Po 5 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do formy. Spienienie rozpoczyna się po 20 sekundach. Powstaje białe tworzywo piankowe o doskonałej strukturze i gęstości 40,4 kg/m³.

Przykład 123. Zdolny do polimeryzacji, nienasycony związek przygotowuje się jak następuje: 0,75 g kwasu p-toluenosulfonowego rozpuszcza się w 130 g 2-etyloheksanolu. Ten roztwór dodaje się do 225 g destylowanego 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metanu i mieszaninę ogrzewa się na łaźni przez 2 godziny. Po upływie tego czasu produkt reakcji staje się brązową cieczą.

Przygotowuje się dwie mieszaniny:

Mieszanina A

nienasycony związek zdolny do polimeryzacji 60 g

Mieszanina B

trójfluorek boru (10% roztwór w glikolu dwumetylenowym) 5,6 g

Tablica XV

Przykład	Eter winylowy	Prepolimer zawierający grupy karbamyłowe	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkenu)	Trójchlorofluorometan	Trójfluorek boru 10%-owy roztwór w glikolu dwumetylenowym	Okres inicjacji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
109	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	1 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	90	30	210,0
110	„ 20 g	1,5 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	90	80	191,0
111	„ 20 g	2 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	100	35	235,0
112	„ 20 g	1 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	45	30	261,0
113	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	4 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	90	30	204,0
114	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	4 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	25	10	133,5
115	„ 20 g	1 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	200	25	165,0

3, 4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3, 4-dwuhydro-2 H - pirano-2 - karboksy)-metan 126 g
2:2 - dwu-p-hydroksyfenylopropan 14 g
silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem) 1 g
trójchlorofluorometan 40 g
mieszanina polichlorku winylu i tlenku antymonu (Miax Flamertardant A) 30 g

Mieszając dodaje się mieszaninę B do mieszaniny A. Po okresie inicjacji trwającym 30 sekund rozpoczyna się spienianie. Jasno zabarwione tworzywo piankowe o doskonałej strukturze, którego gęstość wynosi 46,4 kg/m³ jest samogasnące według ASTM 1692-59-T.

Przykład 124. Maleinian glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu sporządza się przez ogrzewanie w 160°—170°C pod chłodnicą zwrotną w roztworze toluenu jednego mola glikolu dwuetylenowego, 1 mola trójmetylopropanu i 1 mola bezwodnika maleinowego. Ogrzewanie prowadzi się tak długo, dopóki nie przestanie wydzielać się woda w reakcji estryfikacji.

Przygotowuje się mieszaninę do spieniania zawierającą następujące składniki:

Eter bis-(3,4-dwuhydro-2H-piranylo-2)-butandiolu-1,4 15 g
2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan 5 g
maleinian glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu 5 g

trójchlorofluorometan 5 g
silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem) 0,1 g
trójfluorek boru 10% roztwór w glikolu dwuetylenowym 0,25 ml

Pierwszych pięć składników miesza się przez 10 sekund i następnie dodaje się inicjatora trójfluorku boru dodatkowo mieszając. Po okresie inicjacji trwającym 2,7 minuty otrzymuje się miękkie tworzywo piankowe.

Przykład 125. Benzoesan 2-hydroksymetylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu otrzymuje się w wyniku reakcji estryfikacji 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metanolu z chlorkiem benzoilu.

Przygotowuje się mieszaninę do spieniania zawierającą następujące składniki:

Eter bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-ylo)-butandiolu-1,4 15 g
2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan 5 g
benzoesan 2-hydroksymetylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu 5 g
trójchlorofluorometan 5 g
silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem) 0,1 g
trójfluorek boru (10% roztwór w glikolu dwuetylenowym) 0,2 ml

Pierwszych pięć składników miesza się przez 10 sekund a następnie dodaje się inicjatora — fluorku boru dodatkowo mieszając. Po okresie indukcji trwającym 42 sekundy otrzymuje się sztywne tworzywo piankowe o twardej powierzchni.

Przykłady 126—129. Serię pięciu tworzyw piankowych zawierających 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan, dwu-(2-etyloheksylo)-maleinian i różne etery winylowe sporządza się według następującego przepisu.

Eter winylowy, 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan, dwa-(2-etyloheksylo)-maleinian, silikon po-

Tablica XVI

Przykład	Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksymetan	Fenol	Związek nienasycony	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem)	Trójfluorek boru (10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym)	Trójchlorofluorometan	Okres inicjacji w sekundach	Gęstość kg/m ³
116	400 g	50 g	maleinian dwubutylo 200 g	2 g	16 g	110 g	35	40,3
117	200 g	25 g	styren 75 g	0,5 g	9 g	55 g	35	19,3
118	200 g	25 g	decen-1 60 g	1 g	10 g	55 g	55	40,3
119	200 g	25 g	eter laurylowinylo 50 g	1 g	6 g	55 g	12	59,5
120	200 g	25 g	stearynian winylu 75 g	1 g	4 g	55 g	55	40,3
121	400 g	50 g	akrylanin-butylo 100 g	1 g	8 g	110 g	60	16,1

wierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu) i czynnik spieniający — trójchloro-fluorometan miesza się razem. Następnie dodaje się inicjatora, mieszaninę wylewa do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu i wysokość piany po zakończeniu procesu. Mieszanki i ich właściwości przedstawiono w tablicy XVII.

Przykład 130. Przygotowuje się następujące dwie mieszanki:

Mieszanina A

surowy 3,4-dwuhydro-
-2H-pirano-2-(3, 4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 200 g
3,4-dwuhydro-2H-
-piran 50 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alke-
nu) 2,5 g
trójchlorofluoro-
metan 50 g
trójmetoksyboraksy-
na 20 g

Mieszanina B

trójfluorek boru (10%
roztwór w glikolu dwu-
etylenowym) 15 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę wlewa się do formy i spienienie następuje po 20 sekundach. Powstaje ciemno zabarwione sztywne tworzywo piankowe, którego gęstość wnętrza wynosi 19,3 kg/m³.

Przykład 131. Przygotowuje się następujące dwie mieszanki:

Mieszanina A

5 surowy 3,4-dwuhydro-
-2H-pirano-2-(3, 4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 200 g
10 2-etoksy-3, 4-dwuhydro-
-2H-piran 100 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alke-
nu) 2,5 g
15 trójchlorofluoro-
metan 50 g

Mieszanina B

trójfluorek boru (10%
roztwór w glikolu dwu-
etylenowym)
kwas p-tolueno sulfono-
wy (20% roztwór w octa-
nie etylowym) 30 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę wlewa się do formy i spienienie następuje po 17 sekundach. Otrzymuje się ciemno zabarwione tworzywo piankowe o gęstości 38,6 kg/m³.

Przykład 132. Przygotowuje się następujące dwie mieszanki:

Mieszanina A

30 surowy 3,4-dwuhydro-
-2H-pirano-2-(3, 4-dwu-
hydro-2 H-pirano-2-kar-
boksy)-metan 340 g
eter laurylowiny-
lowy 60 g
35 silikon powierzchniowo

Mieszanina B

trójfluorek boru 40%
jako kompleks z eterem
BF₃(C₂H₅)₂O 12 g
trójchlorofluoro-
metan 60 g

Tablica XVII

Przy- kład	Eter winylowy	2:2-dwu- p-hydrokso- fenylo- propen	Dwu-(2- etylo- heksylo)- maleinian	Silikon powierzchniowo czynny	trój- chloro- metan	Trójfluo- rek boru (10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym)	Okres indukcji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
125	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2- -(3,4-dwuhydro-2H-pirano- -2-karboksy)-metan 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	30	20	248,0
126	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	40	25	197,0
127	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	90	30	121,0
128	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,7 ml	80	10	76,2
129	bis-(3,4-dwuhydro-2H- -pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	100	30	69,9

czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alke-
nu) 2 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mieszając za pomocą mechanicznego mieszadła. Po 5 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do formy i spienienie zaczyna się po 9 sekundach. Powstaje jasno zabarwione tworzywo piankowe o doskonałej strukturze i gęstości 32,2 kg/m³.

Przykłady 133 do 137. Przygotowuje się serię pięciu tworzyw piankowych według następującego przepisu. Eter winylowy, dwa-(2-etyloheksylo)-maleinian, silikon powierzchniowo czynny i trójchlorofluorometan miesza się razem. Następnie dodaje się inicjatora (trójfluorku boru) i mieszaninę wylewa się do papierowego kubka o pojemności 250 ml i miesza się przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres inicjacji, czas wzrostu i wysokość piany po zakończeniu procesu.

Mieszanki i ich właściwości podano w tablicy XVIII.

Przykład 138 A. Mieszanę przeznaczoną do spienienia sporządza się przez zmieszanie następujących składników:

Trój-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-fosforan	10 g
Bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian	10 g
Dwu-(2-etyloheksylo)-maleinian	5 g
Silikon powierzchniowo czynny — (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu)	0,5 g
Trójchlorofluorometan	5 g

i dodaje się dodatkowo mieszając 1,5 ml roztworu zawierającego 10% wagowych trójfluorku boru w glikolu dwuetylenowym. Mieszaninę wlewa się do kubka papierowego o pojemności 250 ml, gdzie po okresie indukcji trwającym 50 sekund rośnie ona przez 15 sekund tworząc pianę o wysokiej równej 89,2 mm. Jest to mocne i elastyczne tworzywo piankowe zawierające komórki średnich rozmiarów, o jasno zabarwionym elastycznym wnętrzu.

Przykład 138 B. 10 g 2-(2-formylo-3,4-dwuhydro-1,2-piranylo)-2-(3,4-dwuhydro-1, 2-piranylo)-karbinolu miesza się z 3 g benzoesu 2-hydroksymetylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu i silikonu powierzchniowo czynnego za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego. Po 2 minutach mieszania dodaje się 2 g trójchlorofluorometanu i 0,1 g roztworu zawierającego 10% wagowych kwasu fluoroborowego w glikolu dwuetylenowym. Mieszaninę wlewa się do formy, gdzie spienia się tworząc kruche białe tworzywo piankowe.

Przykład 140. Przygotowuje się następujące dwie mieszaniny:

Mieszanina A

Mieszanina B

Surowy 3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan	200 g	trójfluorek boru 10% jako kompleks z eterem (C ₂ H ₅) ₂ O · BF ₃	6 g
Decen-1	30 g	kwas p-toluenosulfonowy 10% roztwór w octanie etylowym	8 g
Poliol (produkt kondensacji pentaerytrytu i tlenku propylenu) (Plu-		trójchlorofluorometan	50 g

Tablica XVIII

Przykład	Eter winylowy	Dwu-(2-metyloheksylo)-maleinian	Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu)	Trójchlorofluorometan	Trójfluorek 10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym	Okres indukcji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
133	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	260	40	242,0
134	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	60	10	184,0
135	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	35	10	184,0
136	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	120	10	114,5
137	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	135	15	101,6

Tablica XIX

Przykład	Eter winylowy	Glikol polipropylenowy	Dwu-(2-etyloheksylo)-maleinian	Silikon powierzchniowy czynny (kopolimer siloksanu i tlenku alkenu)	Trójchloro-fluoro-metan	Fluorek boru (10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym)	Okres indukcji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
143	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	7 g	5 g	0,5 g	5 g	1,5 ml	230	20	146,0
144	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	7 g	5 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	85	10	108,0
145	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	7 g	5 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	60	10	159,0
146	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	7 g	5 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	150	15	82,5
147	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	7 g	5 g	0,5 g	5 g	2,0 ml	160	15	70,0

Tablica XX

Przykład	Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan	Epoksyd	Związek nienasycony zawierający wiązanie etylenowe	Silikon powierzchniowy czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu)	Trójchloro-metan	Fluorek boru 10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym	Trójmetoksy boro-kcina	Okres inicjacji w sekundach	Gęstość w kg/m ³
148	200 g	żywica-kondensat epichlorohydryny 2:2 dwu-p-hydroksyfenylopropenu 50 g	eter winylo-butylowy 50 g	0,5 g	50 g	7 g	1 g	23	46,9
149	200 g	epichlorohydryna 50 g	styren 30 g	0,5 g	50 g	8 g	—	95	55,0
150	200 g	eter polialliloglicydylowy 50 g	maleinian dwubutylowy 30 g	1 g	50 g	6 g	—	75	43,7
151	200 g	eter polialliloglicydylowy 50 g	propionian winylu 25 g	1 g	50 g	7 g	—	90	30,4
152	200 g	żywica-kondensat epichlorohydryny i żywicy fenolo-formaldehydowej 50 g	25 g	1 g	50 g	6 g	—	46	30,4
153	200 g	jak przykład 3 50 g	akrylan n-butylowy 30 g	1 g	50 g	6 g	—	92	38,6

Są to jasno zabarwione tworzywa piankowe o mocnej powierzchni zewnętrznej i o doskonałej strukturze komórkowej.

racol P.E.P. 500) 100 g
silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer silo-
ksanu z tlenkiem alke-
nu) 1 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mies-
zając za pomocą mieszkadła mechanicznego. Po
5 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do
formy. Po 64 sekundach rozpoczyna się spienianie.
Powstaje ciemno zabarwione tworzywo piankowe
o doskonałej strukturze i o gęstości 27,4 kg/m³.

Przykład 141. Przygotowuje się następujące
dwie mieszaniny:

Mieszanina A	Mieszanina B
Surowy 3,4 - dwuhydro - -2H-pirano-2-(3, 4-dwu- hydro-2 H-pirano-2-kar- boksy)-metan 200 g	trójfluorek boru (10% roztwór w glikolu poli- propylenowym) 15 g
propionian winylu 30 g	kwasy p-toluenosulfono- wy — 20% roztwór w
heksantriol 30 g	octanie etylowym 10 g
Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer silo- ksanu i tlenku alke- nu) 1 g	trójchlorofluoro- metan 50 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mies-
zając za pomocą mechanicznego mieszkadła. Po
10 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do
formy. Spienianie rozpoczyna się po 50 sekundach.
Otrzymuje się ciemno zabarwione tworzywo pian-
kowe o gęstości 14,5 kg/m³.

Przykład 142. Przygotowuje się następujące
dwie mieszaniny:

Mieszanina A	Mieszanina B
Surowy 3,4 - dwuhydro - -2 H-pirano-2-(3,4-dwu- hydro-2 H-pirano-2-kar- boksy)-metan 200 g	fluorek boru 48% jako kompleks z eterem $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 3,5 g
eter izobutylowinyl- owy 30 g	kwasy p-toluenosulfono- wy — 10% roztwór w
Poliol (produkt konden- sacji pentaerytrytu i tlenku propylenu) (Plu- racol P.R.P. 500) 100 g	octanie etylowym 5 g
Silikon powierzchniowo czynny (kopolimer silo- ksanu i tlenku alke- nu) 1 g	trójchlorofluoro- metan 50 g

Mieszaninę B dodaje się do mieszaniny A mies-
zając za pomocą mechanicznego mieszkadła. Po
5 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do
formy. Spienianie zaczyna się po 28 sekundach.
Powstaje ciemno zabarwione tworzywo piankowe
o doskonałej, równej strukturze, którego gęstość
wynosi 30,6 kg/m³.

Przykłady 143—147. Przygotowuje się serię
pięciu tworzyw piankowych zawierających glikol

o ciężarze cząsteczkowym 2025, dwu-(2-etyloheksy-
lo)-maleinian i różne etery winylowe stosując na-
stępujący sposób postępowania. Eter winylowy, gli-
kol polipropylenowy, dwu-(2-etyloheksylo)-malei-
nian, silikon powierzchniowo czynny (kopolimer
siloksanu z tlenkiem alkenem) i trójchlorofluoro-
metan miesza się razem. Następnie dodaje się ini-
cjatora — trójfluorku boru i mieszaninę wlewa się
do papierowego kubka o pojemności 250 ml i mie-
sza przez 10 do 15 sekund. Mierzy się okres in-
dukcji, okres wzrostu i wysokość piany po zakoń-
czeniu procesu. Mieszanki i ich właściwości przed-
stawiono w tablicy XIX.

Przykłady 148—153. Przygotowuje się mie-
szaninę zawierającą surowy 3,4-dwuhydro-2H-pi-
rano-2-(3, 4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy) - me-
tan, związek nienasycony z wiązaniem etylenowym,
substancję zawierającą jedną lub więcej grup epo-
ksydowych w cząsteczce, silikon powierzchniowo
czynny (kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem),
trójchlorofluorometan — czynnik spieniający i ini-
cjator trójmetoksyboroksyne. Trójmetoksyboroksy-
nę dodaje się do tej mieszaniny mieszając za po-
mocą mieszkadła mechanicznego. Po 10 sekundach
mieszaninę wlewa się do formy.

W tablicy XX opisano mieszanki i właściwości
otrzymanych tworzyw piankowych.

Przykłady 154—160. Sporządza się siedem
tworzyw piankowych zawierających epoksydowany
alken o wysokiej lepkości („Oxiron” 2000), dwu-
-(2-etyloheksylo)-maleinian i różne etery winylo-
we stosując następujący sposób postępowania. Eter
winylowy, epoksydowany alken, dwu-(2-etylohek-
sylo)-maleinian, silikon powierzchniowo czynny
(kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenem) i trój-
chlorofluorometan — czynnik spieniający miesza
się razem. Następnie dodaje się inicjatora — fluorku
boru, mieszaninę wylewa się do papierowego
kubka o pojemności 250 ml i miesza przez 10 do
15 sekund. Mierzy się okres indukcji, okres wzro-
stu i wysokość piany po zakończeniu procesu.

Mieszanki i ich właściwości podano w tabli-
cy XXI.

Przykład 161—166. Sporządza się serię sześciu
mieszanek ekspandujących, w których zmienia się
jedynie stosunek aminy do inicjatora — fluorku
boru, pozostawiając stosunki pozostałych składni-
ków bez zmiany.

Pierwszą mieszaninę sporządza się przez roz-
puszczenie 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropanu w
surowym 3,4 - dwuhydro - 2H - pirano-2-(3,4 - dwu-
hydro-2H-pirano-2-karboksy) - metanie, ogrzewając
do temperatury 100°C. Następnie mieszaninę ochł-
dza się do temperatury pokojowej i dodaje się sili-
konu powierzchniowo czynnego i destylowaną trze-
ciorzędową dwumetyloaminę, pochodną kwasów
tłuszczowych oleju kokosowego (Armeen DMCD).

Druga mieszanina składa się z trójchlorofluoro-
metanu i roztworu zawierającego 10% wagowych
fluorku boru w glikolu polipropylenowym o cię-
żarze cząsteczkowym 2025. Mieszając za pomocą

szybkoobrotowego mechanicznego mieszadła do pierwszej mieszaniny dodaje się drugą. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę wylewa się do formy. Otrzymuje się sztywne tworzywa piankowe o gęstości w granicach 32,2 kg/m³. Mieszanki, okres

indukcji i wzrostu piany przedstawiono w tablicy XXII. Z tablicy tej widać, że przez zwiększenie ilości aminy w mieszance, można zwiększyć okres indukcji i wzrostu. W ten sposób staje się możliwa kontrola procesu spieniania.

Tablica XXI

Przykład	Eter winylowy	Epoksydowany alken o wysokiej lepkości	Dwu-(2-etyloheksylo)-maleinian	Silikon powierzchniowo czynny	Trójchlorofluorometan	Fluorek boru (10%-owy roztwór w glikolu dwuetylenowym)	Okres indukcji w sekundach	Okres wzrostu w sekundach	Wysokość w mm
154	3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,5 ml	10	30	50,8
155	„ 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	0,8 ml	10	20	101,6
156	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-adypinian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	10	10	159,0
157	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-bursztynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	7	15	216,0
158	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-azelainian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	10	15	146,0
159	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-sebacynian 20 g	5 g	5 g	0,5 g	5 g	1,0 ml	10	10	121,0
160	bis-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-metylo)-furanian 20 g	3 g	3 g	0,5 g	5 g	0,6 ml	15	25	108,0

Tablica XXII

Przykład	Surowy 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-karboksy)-metan	2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan	Silikon powierzchniowo czynny kopolimer siloksanu z tlenkiem alkenu	Trzyczlorodowy dwumetylowy amino związek, pochodna kwasów tłuszczowych oleju kokosowego	Trójchlorofluorometan	Fluorek boru (10%-owy roztwór w glikolu polipropylenowym o ciężarze cząsteczkowym 2025)	Okres indukcji	Okres wzrostu
	gramy	gramy	gramy	gramy	gramy	gramy	sekundy	sekundy
161	200	50	2,0	—	5,0	5,0	15	10
162	200	50	2,0	0,25	50	5,5	15	11
163	200	50	2,0	0,75	50	6,5	27	20
164	200	50	2,0	1,25	50	8,5	30	20
165	200	50	2,0	1,75	50	10,0	35	20
166	200	50	2,0	2,25	50	12,0	40	25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania piankowych tworzyw sztucznych przez zmieszanie zdolnego do polimeryzacji eteru, czynnika spieniającego, inicjatora polimeryzacji i ewentualnie co najmniej jednego związku reagującego z eterem, **znamienny tym**, że jako eter stosuje się eter winylowy o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą o wartości co najmniej 2, R_1 oznacza wodór lub rodnik alkilowy, R_2 oznacza wodór, atom chlorowca lub rodnik węglowodorowy, R_3 oznacza wodór, rodnik węglowodorowy lub rodnik formylowy, zaś A oznacza grupę łączącą o wartościowości równej n , ewentualnie w obecności substancji powierzchniowo czynnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik spieniający stosuje się lotną ciecz.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się inicjator kwaśny.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się substancje kopolimeryzujące z innymi składnikami w niej zawartymi.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się substancję reagującą z eterem winylowym pod wpływem kationów jako inicjatorów.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter winylowy stosuje się 3,4-dwuhydro-2H-pirano-2-(3,4-dwuhydro-2 H-pirano-2-karboksy)-metan.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się czynnik spieniający, który rozpuszcza się lub ulega dyspersji w innych składnikach.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako czynnik spieniający stosuje się lotny, chlorowcowany węglowodór.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako czynnik spieniający stosuje się tróchloro-fluorometan.
10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że inicjator stosuje się w ilości od 0,005% do 2% wagowych mieszaniny.
11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się fluorek boru, kompleks tego związku z eterem lub trójmetoksyboroksynę.
12. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się związek fenolu z małym dodatkiem alkoholu jedno- lub wielowodorotlenowego i/lub substancji epoksydowanej zawierającej przynajmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce.
13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako związek fenolowy stosuje się 2:2-dwu-p-hydroksyfenylopropan.
14. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako związki reagujące z eterem winylowym stosuje się mieszaninę fenolu z alkoholem jedno- lub wielowodorotlenowym.

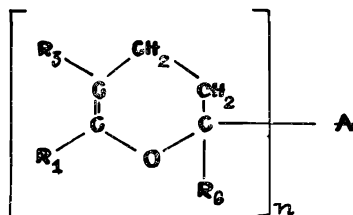
15. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym, stosuje się mieszaninę fenolu i substancji epoksydowanej zawierającej przynajmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce.
16. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się alkohol jednowodorotlenowy lub wielowodorotlenowy.
17. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym, stosuje się substancję epoksydowaną zawierającą w cząsteczce przynajmniej jedną grupę epoksydową.
18. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym, stosuje się mieszaninę alkoholu jedno- albo wielowodorotlenowego z epoksydowaną substancją, zawierającą przynajmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce.
19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się mieszaninę związku fenolowego ze zdolnym do polimeryzacji związkiem nienasyconym, posiadającym wiązania nienasycone w położeniu alfa i beta.
20. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się nienasycony związek, zdolny do polimeryzacji, posiadający wiązania podwójne w położeniu alfa i beta.
21. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się mieszaninę alifatycznego alkoholu jedno- lub wielowodorotlenowego i nienasyconego związku o wiązaniu podwójnym w położeniu alfa i beta.
22. Sposób według zastrz. 4—11, **znamienny tym**, że jako substancję reagującą z eterem winylowym stosuje się mieszaninę substancji epoksydowanej, zawierającej przynajmniej jedną grupę epoksydową w cząsteczce i związku nienasyconego, zdolnego do polimeryzacji, posiadającego w położeniu alfa i beta podwójne wiązania.
23. Sposób według zastrz. 12 i 13, **znamienny tym**, że stosuje się takie proporcje składników, aby liczba grup wodorotlenowych wprowadzonych przez fenol i alkohol, jeśli ten ostatni jest obecny, była mniejsza niż liczba grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy razem z liczbą grup epoksydowych wprowadzonych przez substancję epoksydowaną, jeśli ta ostatnia jest obecna.
24. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takim stosunku, aby liczba grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy była większa aniżeli grup hydroksylowych wprowadzonych przez fenol i alkohol.
25. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takim stosunku, aby liczba grup hydroksylowych, wprowadzonych przez związek fenolowy była większa od około

75% sumy liczb grup winylowych i epoksydowych wprowadzonych odpowiednio przez eter winylowy i substancję epoksydowaną.

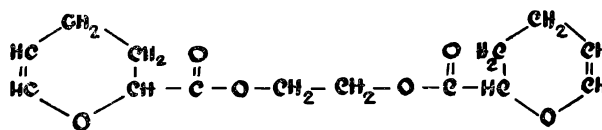
26. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takim stosunku aby liczba grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy nie była większa niż liczba grup hydroksylowych wprowadzonych przez alkohol. 5
27. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takim stosunku, aby liczba grup wodorotlenowych wprowadzonych przez alkohol nie była większa od około 75% sumy liczb grup winylowych i epoksydowych wprowadzonych odpowiednio przez eter winylowy i substancję epoksydowaną. 10
28. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że składniki stosuje się w takich proporcjach, aby suma grup hydroksylowych i etylenowych wprowadzonych przez fenol i związek nienasycony, nie była mniejsza niż 75% liczby grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy, przy dużej zawartości fenolu i małej zawartości związku nienasyconego w mieszaninie i była większa, niż trzykrotna liczba grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy, przy dużej zawartości związku nienasyconego i małej ilości fenolu w mieszaninie. 15
29. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takich proporcjach, aby liczba grup etylenowych wprowadzonych przez nienasycony związek nie była większa od trzy- 20

krotnej liczby grup winylowych, wprowadzonych przez eter winylowy.

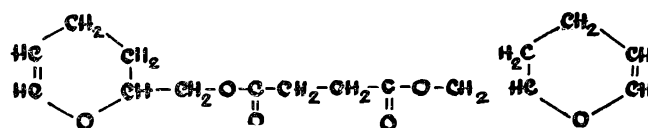
30. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takich proporcjach, aby suma liczb grup hydroksylowych i etylenowych wprowadzonych odpowiednio przez alkohol i nienasycony związek nie była mniejsza, niż 75% liczby grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy, jeśli mieszanina zawiera dużą ilość alkoholu lecz małą ilość związku nienasyconego, i nie przekraczała trzykrotnej liczby grup winylowych wprowadzonych przez eter winylowy, jeśli mieszanina zawiera duże ilości związku nienasyconego ale małe ilości alkoholu. 25
31. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że stosuje się składniki w takich proporcjach, aby liczba grup zawierających wiązanie etylenowe wprowadzonych przez nienasycony związek nie była większa od trzykrotnej sumy grup winylowych i epoksydowych wprowadzonych odpowiednio przez eter winylowy i substancję epoksydowaną. 30
32. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję powierzchniowo czynną stosuje się kopolimer siloksanu z tlenkiem alkilenu. 35
33. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składniki miesza się pod ciśnieniem, używając czynnika spieniającego, który w temperaturze mieszania ma postać gazową, po czym zmniejsza się ciśnienie w sposób kontrolowany wprowadzając mieszaninę do formy.



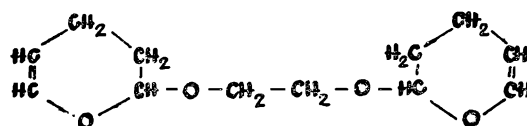
WZÓR 1



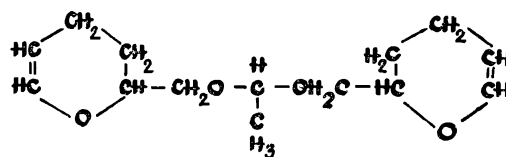
WZÓR 2



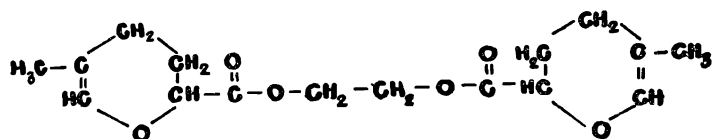
WZÓR 3



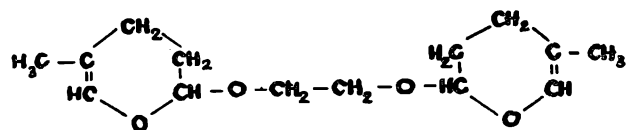
WZÓR 4



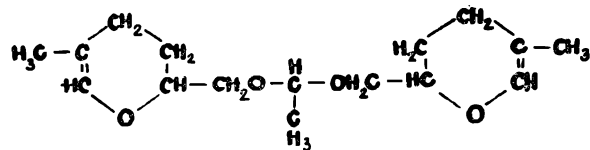
WZÓR 5



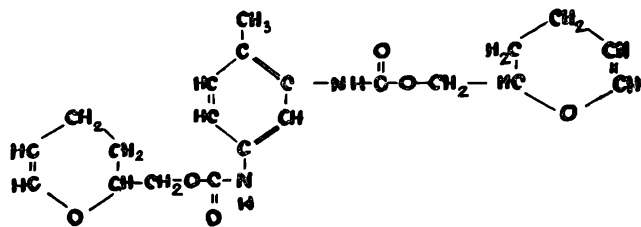
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8



WZGR 9