



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

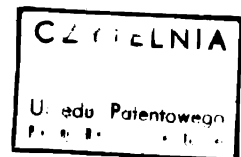
Int. Cl.³ C08G 18/10

Zgłoszono: 29.12.79 (P. 220909)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.81

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Marian Karwas, Jerzy Kucharski, Jan Pielichowski,
Zdzisław Florsch, Tadeusz Śnieżek, Bronisław Dąbrowski,
Elżbieta Bukowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Fabryka Samochodów Osobowych „POLMO”,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tworzywa poliuretanowego antykorozyjnego i tłumiącego drgania dla zabezpieczania podwozi samochodowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzywa poliuretanowego antykorozyjnego i tłumiącego drgania, nanoszonego na metal, zwłaszcza dla zabezpieczania podwozi samochodowych przed chemicznym i mechanicznym ich niszczeniem.

Stosowane w technice zabezpieczenie blachy przed korozją polegają na bonderyzowaniu, elektroforezie, powlekaniu metalami szlachetniejszymi względnie lakierowaniu, asfaltowaniu i powlekaniu różnego typu tworzywami.

Lakierowanie przeprowadza się najczęściej w kilku warstwach, z których każda spełnia określone zadanie. I tak, do warstwy podkładowej dodaje się najczęściej minię, która tworzy stałą warstwę ochraniającą antykorozyjnie, następna warstwa zabezpiecza metal przed dostępem wilgoci, chemikaliów względnie jest przeciwcierna. Ostatnia warstwa najczęściej stanowi warstwę ozdobną względnie zabezpieczającą poprzednie warstwy. Najczęściej używanymi tworzywami są epoksydy, akrylany i polichlorek winylowy. Polichlorek winylowy mimo, że jest łatwo dostępny posiada wiele mankamentów, a między innymi podczas suszenia ulega destrukcji z wydzielaniem silnie korodującego chlorowodoru, mimo stosowania stabilizatorów tego tworzywa. Z tego względu jego stosowanie wymaga dodatkowych zabezpieczeń antykorozyjnych w formie warstw podkładowych. Wszystkie te metody cechuje duża pracochłonność, różnorodność operacji i aparatury oraz skomplikowany proces technologiczny. Znane są również rozwiązania techniczne stosowania zabezpieczeń antykorozyjnych z poliuretanów (Olczyk „Poliuretany” WNT W-wa, 1968 r.) na bazie poliestrów, oleju rycynowego, lnianego itp. lecz dla uzyskania dobrze przylegającej powłoki wymagają przygotowania podłoża i stosowania warstw pośrednich podkładowych lakieru.

Znany jest sposób otrzymywania elastomeru poliuretanowego metodą dwustopniową, w której w pierwszym stadium otrzymuje się prepolimer — częściowo przereagowany polioli z dwuizocyjanianem, a więc produkt zawierający końcowe grupy izocyjanianowe, który w drugim stadium poddaje się reakcji z resztą polioliu. Sposób ten posiada wadę, a mianowicie prepolimer należy przygotowywać krótko przed użyciem ponieważ jest produktem nietrwałym.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wskazanych wad, uproszczenie technologii nakładania, podwyższenie odporności antykorozyjnej przy zastosowaniu tylko jednej warstwy ochronnej oraz spełnienie dodatkowych funkcji takich jak wygłuszanie drgań.

Sposobem według wynalazku elastomer poliuretanowy otrzymuje się przez zmieszanie składnika poliolowego ze składnikiem izocyjanianowym w takich stosunkach by na jedną grupę hydroksylową składnika poliolowego wypadło 0,95 do 1,05 grup izocyjanianowych. Składnik poliolowy stanowiący polieter otrzymany poprzez poliaddycję dianu A z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu względnie mieszaniną tych tlenków oraz polieter otrzymany z dianu A zmieszanego z polidianem względnie z izomerami dianu A przez poliaddycję jak wyżej, z tym że polieter otrzymane z dianu i jego izomerów posiadają liczbę hydroksylową 150 do 300 mg KOH/g i do ich składu może być dodany polieter z glikolu lub gliceryny uzyskany z tlenków etylenu i/lub propylenu o liczbie hydroksylowej 240 do 400 mg KOH/g a dodatek tego polieteru nie powinien przekraczać 20% użytych polieterów. Składnik poliolowy zawiera aktywatory reakcji jak sześciocytenocztteroaminę w ilości 0,1 do 2% wagowych w stosunku do użytych polieterów i/lub żywicę dwuepoksydową w ilości 2 do 5% wagowych w stosunku do użytych polieterów, wypełniacze takich jak pył azbestowy, talk, baryt w ilości 2 do 10% wagowych. Substancje te nadają elastomerowi własności wygłuszające. Ponadto składnik zawiera substancje tiksotropowe takie jak żel krzemionkowy lub tlenek glinu w ilości do 5% wagowych w stosunku do użytego składnika, rozpuszczalniki takie jak octan etylowy, związki aromatyczne typu toluen, ksylen, benzen lub mieszaninę octanu etylu z benzyną lakową w ilości do 15% w stosunku do użytego składnika poliolowego. Ponadto zawiera typowe katalizatory metaloorganiczne, jak ołowio-cyno-organiczne lub najlepiej tiocynoorganiczne w ilości 0,01 do 0,5% wagowego stosunku do użytych polieterów, typowe pigmenty w ilości 0,5 do 5% wagowych oraz substancje podwyższające hydrofobowość elastomeru, a więc substancje takie jak chloroparafinę, parafinę, olej rycynowy, estry kwasów tłuszczowych lub lepiej same kwasy tłuszczowe zwłaszcza nienasycone w ilościach 15% w stosunku do ilości użytego składnika. Składnik izocyjanianowy używany jest w formie prepolimeru zawierającego nadmiar grup izocyjanianowych w ilościach 15 do 70% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuiizocyjanian a uzyskany przez wprowadzenie do dwuiizocyjanianu zakwaszonego do pH 5 do 6,8 polieteru liniowego i/lub rozgałęzionego o liczbie hydroksylowej 45 mg KOH/g do 150 mg KOH/g.

Po 2 do 3 minutowym mieszaniu obu składników otrzymaną masę nanosi się przez malowanie pędzlem, zanurzanie lub najlepiej przez natrysk typowymi urządzeniami lakierniczymi, lub lepiej aparatu dwukomponentowego przystosowanego do podawania lepkich cieczy, a naniesiona warstewka polimeryzuje w temperaturze otoczenia w granicach od 3 do 15 minut, w zależności od ilości katalizatora metaloorganicznego. W celu uzyskania powłoki antykorozyjnej na podwozie samochodowe, odpornej na ścieranie, hydrolizę i chemikalia należy zastosować w miejsce mało odpornych poliestrów jako podstawę składnika poliolowego polieter uzyskany z dianu A przez poliaddycję do niego tlenku etylenu i/lub tlenku propylenu względnie przez działanie na dian A mieszaniną tych tlenków do uzyskania liczby hydroksylowej 150 do 300 mg KOH/g i/lub polieter uzyskany z mieszaniny dianu A, polidianów, izomerów tego związku, przez ich poliaddycję z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu lub mieszaniną tych związków. Do produkcji składnika poliolowego może być użyty trzeci składnik np. polieter uzyskany z glikolu i/lub gliceryny przez poliaddycję tych związków do tlenku propylenowego o liczbie hydroksylowej 240 do 400. Dodatek 5 do 20% tego ostatniego polieteru służy zmniejszeniu lepkości układu. Najlepsze efekty uzyskuje się stosując jedynie polieter oparty na dianie A względnie jego izomerach. Stosuje się również aktywator, którego zadanie polega na wiązaniu kwasu stabilizującego składnik izocyjanianowy. Tym aktywatorem jest sześciometylenocztteroamina dodana do polieteru w ilości 0,1 do 2% w stosunku wagowym do użytego polieteru lub żywica dwuepoksydowa zawierająca grupy epoksydowe, w ilości 2 do 5% wagowych w stosunku do zastosowanego polieteru. Oba te składniki powodują związanie wolnego kwasu i natychmiastową, prawidłową reakcję grup izocyjanianowych z hydroksylowymi pod wpływem katalizatorów metaloorganicznych. Wypełniacze stosowane są przede wszystkim jako substancje tiksotropowe, zwłaszcza takie wypełniacze jak żel krzemionkowy względnie koloidalny tlenek glinu zaś pył azbestowy, talk, baryt dają dobre efekty wygłuszające. Stosowane rozpuszczalniki obniżają lepkość układu i tym samym pozwalają na

stosowanie typowych pistoletów lakierniczych. Rozpuszczalniki używa się w ilości do 15% w stosunku do składnika poliolowego, a najkorzystniejszymi rozpuszczalnikami są: octan etylowy, toluen, ksyleny względnie mieszanina octanu etylenu z benzyną lakową.

W skład składnika poliolowego wchodzi typowe katalizatory metaloorganiczne, jak ołowoorganiczne, cynoorganiczne lub najlepsze tiocynoorganiczne w ilościach od 0,01 do 0,5% wagowych w stosunku do użytego składnika poliolowego. Pigment najczęściej czarny stosuje się w ilościach 1 do 3% wagowych. Musi on być tak roztarty aby jego ziarna nie przekraczały 50 mikronów a więc by mogły przechodzić przez dysze pistoletów lakierniczych. Dla zwiększenia hydrofobowości układu, do składnika poliolowego dodaje się do 15% takich substancji jak chloroparafiny, ciekłej parafiny, oleju rycynowego, eterów kwasów tłuszczowych lub lepiej samych kwasów tłuszczowych zwłaszcza nienasyconych. W tym optymalną ilością jest 2 do 5% wagowych kwasów tłuszczowych nienasyconych w stosunku do ilości składnika poliolowego. Stwierdzono, że składnik izocyjanianowy stabilny w magazynowaniu otrzymuje się przez wprowadzenie do dwuizocyjanianu-toluilenu względnie mieszaniny toluilenu-dwuizocyjanianu z 4,4' dwufenylometanu-dwuizocyjanianu technicznego, polieteru zakwaszonego do pH 5 do 6,8 a najlepiej do pH 5,2 do 5,8 polieteru liniowego i/lub rozgałęzionego o liczbie hydroksylowej 45 mg KOH/g do 150 mg KOH/g, lub lepiej o liczbie hydroksylowej 50 do 100 mg KOH/g, otrzymanych przez poliaddycję tlenku propylenowego do glikolu i/lub gliceryny. Oba składniki miesza się na zimno uzyskując prepolimer o zawartości wolnych grup izocyjanianowych w ilości od 15 do 70% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuizocyjanian, najlepiej 25 do 45% grup izocyjanianowych w przeliczeniu na wolny toluileno-dwuizocyjanian.

Tak uzyskany prepolimer jest trwały w przechowywaniu i jego okres trwałości wynosi około pół roku bez zmian zawartości wolnych grup izocyjanianowych. Po zmieszaniu z aktywowanym poliolem, stabilizator w formie wolnego kwasu zostaje związany przez grupy dwuepoksydowe lub sześciometylenoczeroaminę i w takim wypadku poliaddycja zachodzi szybko i prawidłowo. Ilością katalizatora metaloorganicznego reguluje się „czas życia” układu, więc równocześnie czas jego wiązania i dojrzewania.

Uzyskany elastomer posiada dobrą przyczepność do metalu, wytrzymałość na rozerwanie wynosi powyżej $50 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa, wytrzymałość na rozdzielanie powyżej $30 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa, wydłużenie względne przy rozrywaniu wynosi powyżej 150%. Wydłużenie trwałe przy rozrywaniu poniżej 10%. Jest odporny na sól, oleje, benzynę, chemikalia i typowe rozpuszczalniki. Odporny jest na ścieranie ultrafiolet i starzenie.

Sposób według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady:

Przykład I. Do naczynia o pojemności 2 l wprowadza się 500 g liniowego polieteru, uzyskanego przez poliaddycję tlenku etylenu do dianu A o ciężarze cząsteczkowym 400, 50 g destylowanego kwasu rzepakowego o liczbie kwasowej 190 mg KOH/g, 100 g polieteru o liczbie hydroksylowej 65 mg KOH/g a otrzymanego z gliceryny i tlenku propylenowego, 0,5 katalizatora tioakilocynowego, 2,5 g sześciometylenoczeroaminy, 100 g bezwodnego octanu etylu i 30 g czarnego pigmentu utartego w oleju parafinowym i octanie etylu.

Całość miesza się mechanicznie przez 2 do 3 minut. Do uzyskanej mieszaniny wprowadza się 780 g prepolimeru zawierającego nadmiar grup izocyjanianowych w ilości 30% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuizocyjanian, a uzyskany przez reakcję mieszaniny toluilenodwuizocyjanianu z 4,4' dwufenylometanodwuizocyjanianu użytych w stosunku wagowym jak 4:1 z polieterem o liczbie hydroksylowej 56 mg KOH/g na bazie gliceryny i tlenku propylenowego. Oba składniki poliolowy i izocyjanianowy miesza się przez 2 do 3 minut przy pomocy mechanicznego mieszadła i nanosi na suche i oczyszczone podwozie przy pomocy pistoletu natryskowego lub inną metodą.

Uzyskana warstewka o grubości 0,3 do 1 mm dojrzewa przez 0,5 do 1 godziny w temperaturze otoczenia lub 5 do 10 minut w temperaturze 393 do 403 K. Powłoka dobrze przywiera do metalu i posiada wytrzymałość powyżej $50 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa, wydłużenie względne powyżej 150% i trwałość 70 do 80° Shorra w skali A.

Przykład II. Do naczynia jak w przykładzie I wprowadza się 500 g polieteru o liczbie hydroksylowej 270 mg KOH/g a uzyskanego przez poliaddycję tlenku etylenowego do mieszaniny dianu A, polidianu to znaczy polimerów powstałych podczas syntezy dianu zawierające 2 lub 3 cząstki dianu połączonych eterowo i jego izomerów posiadających grupy hydroksylowe w innym

położeniu jak 4,4' lepkości $10000 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ w 298 K, 100 g octanu, 50 g oleju parafinowego, 50 g pigmentu czarnego utartego z bezwodnym polieterem polioksypropylenoglicerynowym o liczbie hydroksylowej 65 mg KOH/g 0,5 g katalizatora tiocynoorganicznego o nazwie handlowej „Ergo-term BTGO“, 3 g sześciometylenoczteroaminy. Po dokładnym wymieszaniu wprowadza się 30% prepolimer jak w przykładzie I w ilości 700 g i po 2 do 3 minutowym mieszaniu natryskuje się przy pomocy pistoletu lakierniczego lub nanosi inną metodą na przygotowane suche podwozie samochodu. Uzyskana powłoka o żądanej grubości 0,3 do 2 mm dojrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 289 do 293 K lub w ciągu 5 do 10 minut w temperaturze 373 do 423 K. Własności otrzymanej powłoki: odporność na chemikalia, roztwory soli i kwasów mineralnych, paliwo, oleje, smary dobrze przywiera do metalu; wytrzymałość na rozrywanie powyżej $50 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ twardość 60 do 75° w skali Shorra A.

Przykład III. Do naczynia jak w przykładzie I wprowadza się składnik izocyjanianowy i składnik poliolowy uzyskany jak w przykładzie I, w ilościach po 780 g, miesza się mechanicznie przez 1 minutę a następnie podczas mieszania dodaje się 50 g krzemionki koloidalnej i 100 g pyłu azbestowego i miesza się jeszcze 2 do 3 minut a następnie nanosi się mieszaninę na suchą powierzchnię podwozia samochodowego w dowolny sposób. Uzyskana warstwa tworzywa o grubości 2 do 4 mm posiada własności antykorozyjne, wygłuszające a twardość jej wynosi 60 do 80° w skali Shorra A.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania tworzywa poliuretanowego antykorozyjnego i tłumiącego drgania dla zabezpieczenia podwozi samochodowych, przez zmieszanie składnika poliolowego ze składnikiem izocyjanianowym i naniesienie otrzymanej masy znanymi metodami na metal, **znamienny tym**, że na powierzchnię odtłuszczonego i oczyszczonego metalu wstępnie przygotowaną przez bonderyzowanie lub elektroforezę nanosi się masę poliuretanową otrzymaną ze składnika poliolowego stanowiącego polieter otrzymany przez poliaddycję dianu A z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu względnie z mieszaniną tych tlenków oraz polieter otrzymany z dianu A zmieszanego z polidianem względnie z izomerami dianu A, przez poliaddycję jak wyżej z tym, że polieter otrzymane z dianu i jego izomerów posiadają liczbę hydroksylową 150 do 300 mg KOH/g i do ich składu może być dodany polieter z glikolu lub gliceryny uzyskanych z tlenków etylenu i/lub propylenu o liczbie hydroksylowej 240 do 400 mg KOH/g a dodatek tego polieteru nie powinien przekraczać 20% użytych polieterów, oraz zawierającego aktywatory reakcji jak sześciometylenoczteroaminę w ilości 0,1 do 2% wagowych w stosunku do użytych polieterów i/lub żywicę dwuepoksydową w ilości 2 do 5% wagowych w stosunku do użytych polieterów, wypełniaczy takich jak pył azbestowy, talk, baryt, w ilości 2 do 10% wagowych w stosunku do użytego składnika poliolowego, substancji tiksotropowych takich jak żel krzemionkowy, żel z tlenku glinu w ilości do 5% wagowych w stosunku do użytego składnika, rozpuszczalniki jak octan etylowy, związki aromatyczne typu toluen, ksylen, benzen lub mieszaninę octanu etylu z benzyną lakową w ilości do 15% w stosunku do użytego składnika poliolowego, typowe katalizatory metaloorganiczne jak ołowioorganiczne, cynoorganiczne, tiocynoorganiczne w ilości 0,01 do 0,5% wagowych w stosunku do użytych polieterów, typowe pigmenty w ilości 0,5 do 5% wagowych, oraz substancji podwyższających hydrofobowość elastomeru, takich jak chloroparafinę, parafinę, olej rycynowy, estry kwasów tłuszczowych lub lepiej kwasy tłuszczowe zwłaszcza nienasycone w ilości do 15% wagowych, a następnie zmieszanego ze składnikiem izocyjanianowym użytym w formie prepolimeru zawierającego nadmiar grup izocyjanianowych w ilości 15 do 70% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuiizocyjanian a uzyskany przez wprowadzenie do dwuiizocyjanianu zakwaszonego do pH 5 do 6,8 polieteru liniowego i/lub rozgałęzionego o liczbie hydroksylowej 45 mg KOH/g do 150 mg KOH/g, używając do otrzymania elastomeru poliuretanowego takich ilości składnika poliolowego i składnika izocyjanianowego aby na jedną grupę hydroksylową przypadało od 0,95 do 1,05 grup izocyjanianowych.