



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.11.74 (P. 176 016)

Pierwszeństwo: 30.11.73 Republika Federal-  
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano 31.01.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C09K 3/00  
C08L 87/00  
C04B 25/00  
C04B 13/26

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika  
Federalna Niemiec)

### Kompozycja na bazie izocyjanianów, stanowiąca materiał konstrukcyjny i łączący

1

Przedmiotem wynalazku jest nowa kompozycja na bazie izocyjanianów stanowiąca materiał konstrukcyjny i łączący.

Znane jest wytwarzanie kompozycji organicznych poliizocyjanianów i nieorganicznych i/lub organicznych materiałów uformowanych w postać cząsteczek lub włókien oraz ewentualnie środków pomocniczych i/lub substancji dodatkowych. W związku z tym szczególne znaczenie posiadają związki organiczne o dodatkowych ugrupowaniach reaktywnych, umożliwiających wytworzenie organicznych produktów o wysokim ciężarze cząsteczkowym w wyniku reakcji polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji. Spośród licznych związków tego typu wymienia się przykładowo tylko żywice poliestrowe i epoksydowe, które w połączeniu z materiałami uformowanymi w postać cząstek lub włókien umożliwiają uzyskanie szerokiego asortymentu wysokowartościowych kompozycji konstrukcyjnych i łączących.

Znane są również próby zastosowania do powyższego celu organicznych poliizocyjanianów. Tak więc, np. można sklejać poliizocyjanianami wióry drzewne lub słomę do użytkowych płyt wiórkowych. Należy również wspomnieć o cennych próbach dodawania poliizocyjanianów lub ich roztworów do mas cementowych lub uzyskania szybszego związania, a po utworzeniu lepszych właściwości użytkowych powierzchni podłóg lub ścian, jak opisano

2

w opisach ogłoszeniowych RFN DOS nr nr 1 924 468, 2 113 042, 2 113 043 i 2 300 206.

Wady znanych kompozycji opartych na bazie izocyjanianów wynikają z wad wszystkich powyżej przedstawionych możliwości łączenia materiałów uformowanych w postać cząsteczek lub włókien, z organicznymi składnikami. Są to często występujące trudności z mieszaniem składników, jak brak odporności na hydrolizę, a przede wszystkim problemy związane z przyczepnością. Ten ostatni z wymienionych problemów można częściowo rozwiązać przez użycie tzw. środków zwiększających przyczepność, jednak i wówczas mogą wystąpić trudności, gdyż jeśli jako środki zwiększające przyczepność zastosuje się np. związki o niskim ciężarze cząsteczkowym, to zachodzi niebezpieczeństwo migracji lub wypacania tych związków, a przy użyciu jako związków zwiększających przyczepność substancji o wysokim ciężarze cząsteczkowym często występują trudności w dokładności wmieszania tych substancji, przy czym otrzymana kompozycja wykazuje niepożądane, złe właściwości mechaniczne, ponieważ tego typu związki wykazują zbyt często efekt plastyfikacji. Problemy z mieszaniem składników kompozycji występują szczególnie wówczas, jeśli zachodzi konieczność zmieszania związku organicznego zdolnego do polimeryzacji, poliaddycji lub polikondensacji, w wodnym układzie, zwłaszcza jeśli sam związek organiczny wykazuje tak wysoką hydrofobowość,

że jest on całkowicie nietolerowany przez wodny układ.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 192 864 (DOS 1 924 468) opisane są kompozycje cementowe, zawierające jako istotne składniki cement hydrauliczny, dwutlenek krzemu jako wypełniacz, wodę i organiczny związek z licznymi grupami izocyjanianowymi. W podanym opisie patentowym zaleca się również wprowadzenie do masy cementowej dodatkowego związku organicznego z reaktywnymi grupami izocyjanianowymi jak i ewentualnie użycie rozpuszczalnika. Jednak i w ten sposób nie osiąga się zadowalającego rozwiązania problemu mieszania ze sobą różnych składników, jak to wskazano w krytyce stanu techniki w ogłoszeniowym opisie patentowym RFN DOS nr 2 300 206.

Według danych powyższego ogłoszeniowego opisu patentowego, zacytowanych poniżej, wymienione składniki (cement hydrauliczny, dwutlenek krzemu jako wypełniacz, woda i organiczny związek o wielu grupach izocyjanianowych) w ogóle nie wykazują zdolności mieszania się ze sobą: woda i izocyjanian nie mieszają się ze sobą, a zawarty dodatkowo w kompozycjach zazwyczaj związek organiczny reagujący z izocyjanianami, taki jak np. dwu- lub trójwartościowy polieter lub poliestr, który w danych warunkach nie miesza się z izocyjanianem i/lub wodą. Dlatego też w celu uzyskania zadowalającego mieszania się tych różnych składników, kompozycji konieczne jest niekiedy zastosowanie organicznego rozpuszczalnika. Zastosowanie rozpuszczalnika powoduje znaczne zwiększenie kosztów wytwarzania, jak i również niebezpieczeństwa pożaru, a poza tym konieczne jest czyszczenie rozpuszczalnikiem narzędzi i innych urządzeń stosowanych przy wytwarzaniu i przerobie kompozycji, co znowu pociąga za sobą wystąpienie wymienionych trudności.

Zgodnie z danymi przedstawionymi w ogłoszeniowym opisie patentowym RFN DOS nr 2 300 206 stwierdzono, że „Układ miesza się z wodą, jeśli kompozycja zawiera polimer rozpuszczalny w wodzie. W tym przypadku zamiast rozpuszczalnika organicznego można stosować wodę do rozcieńczania kompozycji i do oczyszczenia urządzenia stosowanego do wytwarzania i przerobu tych kompozycji”.

Według ogłoszeniowego opisu patentowego zaleca się stosowanie bardziej utwardzalnej złożonej kompozycji stanowiącej mieszaninę hydraulicznego cementu, wypełniacza i wody i zawierającej taką odpowiednią ilość organicznego poliizocyjanianu i rozpuszczalnego w wodzie polimeru, że po zmieszaniu jej składników otrzymuje się taką kompozycję, która zachowuje zdolność mieszania się z wodą i dyspergowania aż do momentu zapoczątkowania wiązania się (zaprawy).

Kompozycje znane ze stanu techniki wykazują tę wspólną wadę, że konieczne jest w nich stosowanie w przypadku każdej z tych kompozycji oprócz organicznego poliizocyjanianu dodatkowego organicznego związku, takiego jak poliol, rozpuszczalnik lub jak wyżej podano, rozpuszczalnego w wodzie polimeru.

Celem wynalazku było wyeliminowanie wyżej opisanych wad znanych kompozycji i wytworzenie nowej kompozycji na bazie izocyjanianów charakteryzujących się łatwością wytwarzania jak i wyjątkową przyczepnością między poszczególnymi jej składnikami.

Cel według wynalazku osiągnięto przez zastosowanie w kompozycji poliizocyjanianów o grupach o charakterze jonowym. Obecność grup jonowych w poliizocyjanianach umożliwia w istocie uzyskanie dwóch całkowicie decydujących zalet:

1) grupy jonowe wytwarzają siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy powierzchniami substancji uformowanych w postaci cząsteczek lub włókien, wpływając korzystnie na przyczepność. Efekt ten występuje szczególnie wyraźnie wówczas, jeśli należy wiązać ze sobą cząsteczki nieorganiczne, a ponieważ powierzchnie tego rodzaju cząsteczek prawie nigdy nie są całkowicie obojętne, tylko najczęściej mają ładunek dodatni lub ujemny, więc przez zastosowanie jonowe zmodyfikowanych poliizocyjanianów można uzyskać albo bezpośrednie wiązania jonowe albo w wyniku wzajemnego oddziaływania przeciwnych ładunków substratu i środka wiążącego można uzyskać produkt o ekstremalnie wysokiej wartości przyczepności, leżącej w zakresie wielkości energii heterolitycznej dysocjacji. Tak więc korzystne jest np. zastosowanie kationowo zmodyfikowanych poliizocyjanianów przy wiązaniu powierzchni silikatowych, które najczęściej mają ładunek ujemny. Jednak w każdym przypadku, ze względu na przyczepność, korzystniejsze jest stosowanie poliizocyjanianów o grupach jonowych niż zmodyfikowanych obojętnych poliizocyjanianów.

Siły wzajemnego oddziaływania, ale już o znacznie mniejszych wymiarach występują również i wówczas jeśli wiązaniem substratem są cząsteczki organiczne, zwłaszcza organicznych polimerów, zawierających w dowolnej postaci grupy polarne lub mezomeryczne, wystarczające do wytworzenia czynnego wzajemnego oddziaływania z jonowymi grupami poliizocyjanianowymi w wyniku polaryzacji lub indukcji i tym samym uzyskanie zwiększenia przyczepności. Należy tu całkiem wyraźnie podkreślić, że czynnikiem decydującym o jakości kompozycji jest przyczepność środka wiążącego do substratu. Jeśli poprawi się wiązanie między fazami, to uzyska się kompozycję o lepszych właściwościach użytkowych.

2. Poliizocyjaniany zawierające grupy jonowe wykazują tę dalszą decydującą zaletę, że w przypadku układów wodnych dają się rozprowadzać w nieorganiczno-wodnej fazie bez użycia dodatkowych pomocniczych środków emulgujących lub rozpuszczalników, tworząc zawiesiny o subtelny rozproszeniu. W wyniku dodania poliizocyjanianów o anionowych lub kationowych grupach uzyskuje się taką jednorodność rozprowadzania fazy organicznej i nieorganicznej, że powstają sole, w których faza rozproszona ma wymiary od około 20 nm — 2  $\mu$ , a zwłaszcza 50 nm — 70 nm, tak, że siły wzajemnego chemicznego oddziaływania wzrastają do dużych wielkości.

Poliizocyjaniany zawierające grupy jonowe pozo-

stają w bezpośrednim związku z układami wodnymi, do których szczególnie korzystne jest wprowadzenie wapna lub cementu, ponieważ poza wybitnymi właściwościami emulgującymi w wyniku reakcji z wodą wywiązują one dwutlenek węgla i tym samym umożliwiają szybsze utwardzenie cementu lub masy wapiennej. Dalszą szczególną zaletą jest to, że wytworzony dwutlenek węgla w tego rodzaju masach może być czynnikiem tworzącym pory i tak więc można uzyskać produkty o żądanej odporności na mróz.

Przedmiotem wynalazku jest więc kompozycja na bazie izocyjanianów, stanowiąca materiał konstrukcyjny łączący składającą się z a) organicznego poliizocyjanianu, b) nieorganicznego i/lub organicznego materiału uformowanego w postaci cząsteczek i/lub włókien o średnicy 1 u do 10 nm jak i również innych, c) środków pomocniczych i/lub substancji dodatkowych, charakteryzująca się tym, że jako organiczny poliizocyjanian zawiera modyfikowany poliizocyjanian mający 2—200 milirównoważników grup jonów na 100 g związku i przy tym stosunek wagowy modyfikowanego poliizocyjanianu do materiału uformowanego w postaci cząstek i/lub włókien wynosi 1:99 do 90:10.

Wynalazek obejmuje również kompozycje składające się z zawierających grupy jonowe grup polimocznikowych i/lub poliuretanowych i/lub poliizocyjanianowych i/lub polikarbodwuimidowych.

Jako poliizocyjaniany zawierające grupy jonowe, określa się np. produkty, które a) zawierają przeciętnie 2 jednostki monomerów, z których co najmniej jeden, a najwyżej połowa z nich zawiera grupy jonowe, jak i zawierają dodatkowo b) co najmniej jedną zwłaszcza, końcową grupę izocyjanianową umożliwiającą wytworzenie poliadduktu.

W sposobie według wynalazku, stosowanymi w wynalazku poliizocyjanianami o grupach jonowych, są więc związki o ogólnym wzorze.



gdzie A oznacza niejonową jednostkę monomeru B oznacza jonową jednostkę monomeru,

x oznacza liczbę całkowitą 1—100, korzystnie 1—10,

y oznacza liczbę całkowitą 1—50, korzystnie 1—2, a symbol a oznacza liczbę całkowitą, korzystnie 1—5, przy czym symbol A może oznaczać jednako lub różne jednostki monomeru, z tym, że monomery oznaczone symbolem A lub B mogą być związane ze sobą bezpośrednio lub poprzez mostek, przy czym co najmniej jeden z monomerów oznaczonych symbolem A i/lub B zawiera grupę izocyjanianową zdolną do wytworzenia poliadduktu.

Poliizocyjanianami o grupach jonowych są również mieszaniny złożone z produktów określonych wyżej wzorem

$(A)_x B_y$  lub  $(A)_{x-1} B_y(A)_1$  razem ze związkiem określonym wzorem  $(A)_x$ . W mieszaninach tego rodzaju, w warunkach reakcji, powstają związki zasocjowane o ogólnym wzorze

$(A)_x \dots (A)_x B_y$  lub  $(A)_x \dots (A)_x B_y(A)_1$ , w których  $x_1$  i  $x_2$  mają takie znaczenie jak wyżej podano dla X. Związki te mogą więc być

ujmowane również jako zawierające grupy jonowe poliizocyjaniany.

Mostkiem ewentualnie łączącym jednostki monomeru A i/lub B są zwłaszcza ugrupowania uretanu, mocznika, amidu, estru, węglanu, eteru, tiopeteru, biuretu, soli kwasu allofanowego i izocyjanurowego oraz ugrupowania karboaminodionu, karbodwuimidu, sulfonu, imidu, hydantoiny lub triazyny, ewentualnie występujące pojedynczo lub wielokrotnie w grupach jonowych poliizocyjanianów. Jest oczywiste, że mogą występować obok siebie również i inne z wymienionych grup, a przy wielopierścieniowych izocyjanianach ugrupowanie mostkowe może stanowić również i grupa metylenowa.

Jednostkami monomeru określonego symbolem A i B są alifatyczne reszty węglowodorowe, korzystnie o nie więcej niż 20 atomach węgla, cykloalifatyczne reszty węglowodorowe, korzystnie o 4—14 atomach węgla, aromatyczne reszty węglowodorowe, korzystnie o 6—14 atomach węgla, aryloalifatyczne reszty węglowodorowe, korzystnie o 7—16 atomach węgla, przy czym reszty te w przypadku monomeru oznaczonego symbolem B mogą zawierać dodatkowe grupy jonowe jak np. grupę karboksylanu, sulfonianu, fosfonianu, monosiarczanową, dwufosforanu, amoniową lub sulfoniową.

Do poliizocyjanianów o grupach jonowych zalicza się dalej, np. produkty wytworzone w reakcji izocyjanianów o chlorowanym lub bromowanym bocznym łańcuchu, z III-rzęd. aminami, jak i produkty reakcji tioeterów izocyjanianu, ze środkami alkilującymi. Reaktywne ugrupowanie stanowi tu grupa izocyjanianowa, która może również występować w postaci zamaskowanej np. jako karboaminodion lub adduktu kaprolaktamu. Zawierające grupy jonowe poliizocyjaniany mają korzystnie 1—10, a zwłaszcza 2—4 grup izocyjanianowych.

Przeciętny ciężar cząsteczkowy poliizocyjanianów o niezasocjowanych grupach jonowych powinien określać się wartością liczbową 100—8000, a zwłaszcza 300—5000. Zawartość grup jonowych na 100 g poliizocyjanianu powinna odpowiadać 2—200 milirównoważnikom, a zwłaszcza 3—100 milirównoważnikom.

Jeżeli związkami stosowanymi według wynalazku są występujące w stanie ciekłym poliizocyjaniany o grupach jonowych, to dla połączenia ich z wodnymi układami muszą one spełniać co najmniej jeden z niżej podanych warunków, tj. muszą one być zdolne do wytwarzania

subtelnej emulsji typu olej w wodzie, lub subtelnej emulsji typu woda w oleju.

Szczególnie korzystnymi poliizocyjanianami o grupach jonowych są propolimery wytworzone według tzw. metody poliaddycji izocyjanianu, opisywanej ostatnio wielokrotnie w literaturze fachowej. Wytworzenie takiego propolimeru przez przynajmniej częściowe zatrzymanie każdej znanej reakcji poliaddycji izocyjanianu w dowolnym etapie reakcji nie stanowi żadnego problemu dla fachowca. Do takich propolimerów zalicza się nie tylko addukty poliizocyjanianów z alkoholami, merkaptanami, kwasami karboksylowymi, aminami, mocznikami i amidami, ale również addukty

olizocyjanianów ze sobą, takie jak karboaminy, izocyjanureny i karbodwuimidy, które są wytwarzane w łatwy sposób z poliizocyjanianów przez zwiększenie ich ciężaru cząsteczkowego. Fachowcom znane są również różne możliwości wprowadzania grup jonowych do tych polimerów.

Wytwarzanie szczególnie korzystnych do stosowania według wynalazku jonowych NCO-prepolimerów prowadzi się w znany sposób, np. przez poddanie reakcji związków polihydroksylowych, o ciężarze cząsteczkowym od około 400—5000, zwłaszcza poliesterów polihydroksylowych lub polieterów polihydroksylowych ewentualnie w mieszaninie z wielowartościowymi alkoholami o ciężarze cząsteczkowym poniżej 400, z nadmiarem poliizocyjanianu, np. alifatycznych, cykloalifatycznych, aryloalifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych poliizocyjanianów, opisanych przez W. Siefken'a w Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, strony 75—136, jak np. etylenodwizocyjanian, 1,4-dwizocyjanian czterometylenu, 1,6-dwizocyjanian osześciometylenu, 1,12-dwizocyjanian dodekanu, 1,3-dwizocyjanian cyklobutanu, 1,3- i 1,4-dwizocyjanian cykloheksanu, jak i dowolne mieszaniny tych izomerów, 1-izocyjaniano-3,3,5-trójmetylo-5-izocyjanianometylocykloheksan (DAS 1 202 785), sześciowodorotoluideno-2,4- i -2,6-dwizocyjanian, jak i dowolne mieszaniny tych izomerów, sześciowodorofenyleno-1,3- i/lub -1,4-dwizocyjanian, perhydrofenylometano-2,4'- i/lub 4,4'-dwizocyjanian, fenyleno-1,3- i -1,4-dwizocyjanian, toluileno-2,4- i -2,6-dwizocyjanian, jak i dowolne mieszaniny tych izomerów, dwufenylometano-2,4'- i/lub -4,4'-dwizocyjanian, naftyleno-1,5-dwizocyjanian, trójfenylo-4,4',4''-tróizocyjanian, poliizocyjanian polifenylpolimetylenu, jak i produkty uzyskane w wyniku fosgenowania produktów kondensacji aniliny z formaldehydem, opisane w brytyjskich opisach patentowych nr nr 874 430, i 848 671, perchlorowane arylopoliizocyjaniany, takie jak, np. opisane w ujawnionym przez wyłożenie opisie patentowym RFN nr 1 157 601, poliizocyjaniany zawierające grupy karbodwuimidowe, takie jak, np. opisane w opisie patentowym RFN nr 1 092 007, dwizocyjaniany, takie jak opisane w opisie patentowym St. Zjedn. nr 3 492 330, poliizocyjaniany zawierające grupy allofanatowe, takie jak opisane w brytyjskim opisie patentowym Nr 994 890 i w belgijskim opisie patentowym nr 761 626 oraz w opublikowanym holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 7 102 524, poliizocyjaniany zawierające grupy poliizocyjanianowe, jak np. opisane w opisach patentowych RFN nr nr 1 022 789, 1 222 067 i 1 027 394, jak i opublikowanych przez wyłożenie niemieckich opisach patentowych nr nr 1 929 034 i 2 004 048, poliizocyjaniany zawierające grupy uretanowe, takie jak opisano np. w belgijskim opisie patentowym nr 7 522 261 w amerykańskim opisie patentowym nr 3 394 164, poliizocyjaniany o acylowanych grupach mocznika według opisu patentowego RFN nr 1 230 778, poliizocyjaniany zawierające grupy biuretu, takie jak np. opisane w opisie patentowym RFN nr 1 101 394, w brytyjskim opisie patentowym nr 889 050 i we francuskim opisie patentowym nr 7 017 514, poli-

izocyjaniany wytworzone reakcją telomeryzacji, jak np. opisane w belgijskim opisie patentowym nr 723 640, poliizocyjaniany zawierające grupy estrowe, jak np. opisane w brytyjskich opisach patentowych nr nr 965 474 i 1 072 956 i w amerykańskim opisie patentowym nr 3 567 763 oraz w opisie patentowym RFN nr 1 231 688, oraz produkty reakcji wyżej wymienionych izocyjanianów z acetalami, według niemieckiego opisu patentowego nr 1 072 385.

Jest również możliwe wprowadzanie pozostałości podestylacyjnych uzyskanych przy wytwarzaniu izocyjanianów w skali przemysłowej, ewentualnie rozpuszczonych w jednym lub kilku wyżej wymienionych poliizocyjanianach. Dalej, można również stosować dowolne mieszaniny wyżej wymienionych poliizocyjanianów.

Szczególnie korzystne są z reguły technicznie łatwo dostępne poliizocyjaniany, np. 2,4- i 2,6-toluilenodwizocyjanian, jak i dowolne mieszaniny tych izomerów, tzw. „TDI”, polifenylpolimetyle-nopoliizocyjaniany, takie jak uzyskiwane przez fosgenowanie produktu kondensacji aniliny, z formaldehydem tzw. (surowy „MDI” i poliizocyjaniany zawierające grupy karbodwuimidowe, uretanowe, grupy kwasu allofanatowego i izocyjanurowego, oraz grupy mocznika lub biuretu, tzw. „modyfikowane poliizocyjaniany”.

Jonową modyfikację przeprowadza się np. przez wprowadzenie do reakcji III-rzęd-aminoalkoholi, jak dwumetyloaminoetanoli lub N-metylodwueta-noloamina i następne czwartorzędowanie środkiem alkilującym. Dla przeprowadzenia modyfikacji anionowej można np. dodać sól aminokwasu lub aminosulfokwasu. Dla wytworzenia jonowych prepolimerów można również stosować karboksydiolate, jak kwas winowy i dwumetylopropionowy lub addukty bezwodników kwasowych do polioli i ich soli. Ze względu na ograniczoną stabilność na magazynowanie prepolimerów, zawierających jeszcze reaktywne grupy, jak grupy hydroksylowe i nie-neutralizowane grupy karboksylowe, uretanowe i mocznikowe, ogólnie korzystne jest wytworzenie prepolimeru bezpośrednio przed zastosowaniem go do dalszej reakcji, można jednak również stosować znane prepolimery, zwłaszcza wytworzone na podstawie aromatycznych izocyjanianów, modyfikowanych następnie do jonomerów, np. przez poddanie reakcji z sulfonami, laktonami, przez zaszczipienie np. kwasem (met)akrylowym lub krotonowym albo w końcu kwasem siarkowym, chlorosulfonowym, oleum lub trójtlenkiem siarki. Jonomery prepolimerów szczególnie odpowiednie dla sposobu według wynalazku i charakteryzujące się wysoką stabilnością przy magazynowaniu otrzymuje się również zwłaszcza z aromatycznych izocyjanianów, jak toluilenodwizocyjaniany, dwufenylometanodwizocyjaniany i znane produkty fosgenowania kondensatów wytworzonych z aromatycznych monoamin, zwłaszcza z aniliny i aldehydów, korzystnie formaldehydu, przez poddanie tych związków działaniu kwasu siarkowego, oleum lub trójtlenku siarki.

Tego rodzaju sulfonowane poliizocyjaniany, zawierające zazwyczaj, (dające się wykryć za pomocą

analizy widmowej w podczerwieni, wytworzone jako uboczne produkty reakcji sulfonowania, ugrupowania karboaminodionu, mocznika, biuretu, a zwłaszcza (powstające przy poliolowej modyfikacji przed reakcją sulfonowania) ugrupowania uretanu i/lub kwasu allofanatowego, są szczególnie korzystne jako jonomery prepolimerów.

Również i przy sulfonowaniu zwykłego dwuizocyjanianu, jak np. dwufenylometanodwuiizocyjanianu, w każdym przypadku otrzymuje się jonomer prepolimeru, ponieważ równocześnie z sulfonowaniem następuje powiększenie cząsteczki, np. poprzez włączenie grupy mocznika, biuretu lub karboaminodionu.

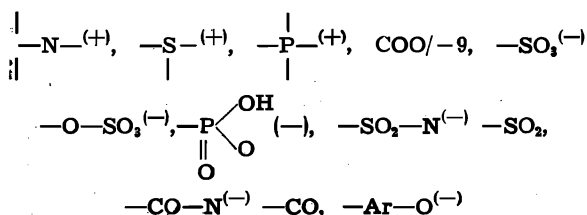
Jednak szczególnie odpowiednimi do sulfonowania prepolimerami są np. produkty fosgenowania związków o wysokim ciężarze cząsteczkowym uzyskane przez kondensację aniliny z formaldehydem, charakteryzujące się lepkością 50—10 000, a zwłaszcza 100—5 000 c w temperaturze 25°C.

Jednak możliwość stosowania poliizocyjanianów o grupach jonowych nie jest w żadnym razie ograniczona do ciekłych produktów.

Związki występujące w postaci stałej w temperaturze pokojowej można np. zmielić i wprowadzić w postaci granulatu lub proszku.

Związki te można jednak również stopić w temperaturze podwyższonej. Zwykle, sproszkowane lub zgranulowane poliizocyjaniany o grupach jonowych wykazują szczególnie zalety wówczas, jeśli są one mieszane z materiałem wiążącym dla uzyskania zestawów stabilnych na magazynowanie, z których następnie w dowolnym okresie czasu wytwarzane są gotowe mieszaniny wiążące, przy czym dużą zaletę stanowi łatwość manipulowania proszkami i granulatami. Tak samo szczególnie korzystne są produkty uzyskane przez poddanie reakcji 50—99 moli aromatycznego dwuizocyjanianu, z 1—50 molami zwykłych glikoli, monoamin, polieteroglikoli, politioeteroglikoli, poliglikoloestrów, przy czym centra jonowe można wprowadzić przez zastosowanie odpowiedniego glikolu lub np. przez późniejsze sulfonowanie, polimeryzację szczepioną, np. kwasem akrylowym, maleinowym, krotonowym, poddanie reakcji z sulfonami, β-laktonami lub za pomocą innych znanych metod.

Dla uzyskania żądanej przyczepności jak i dodatkowo wybitnej zdolności mieszania się jonomerów poliizocyjanianu z wodą, wystarcza już zawartość bardzo niewielkiej ilości grup jonowych, np. w ilości 2 milirównoważników na 100 g produktu. W przypadkach specjalnych, np. jonomerów prepolimeru o mało reaktywnych grupach izocyjanianowych, można zwiększyć zawartość grup jonów do około 200 milirównoważników na 100 g



produktu, przy czym określenie „grupy jonowe” oznacza nie tylko wytworzone uprzednio grupy, ale także takie grupy, które w obecności związków alkalicznych lub organicznych związków zasadowych tworzą sole, jak np. grupy o wzorach —CCOH, —SO<sub>3</sub>H, —SO<sub>2</sub>—NH—SO<sub>2</sub>—, —CO—NH—CO—,

jak i fenolowe grupy OH. Jest oczywiste, że prepolimer może również zawierać dwie lub kilka spośród wymienionych grup.

Jak prepolimery może być również stosowany prepolimer betainowy, zawierający w jednej cząsteczce ugrupowanie anionowe i kationowe lub simpleksy, zawierające jednocześnie prepolimery anionowe i kationowe.

Szczególnie korzystnymi grupami jonotwórczymi są grupy III-rzędowego azotu, grupa karboksylowa, sulfonowa i grupa o wzorze —ArOH, spośród których III-rzęd. grupę aminową należy najpierw przeprowadzić w czwartorzędową grupę amoniową, za pomocą środka alkilującego, przy czym do czwartorzędowania odpowiednie są również kwasy nieorganiczne lub organiczne.

W wyniku przeprowadzanej, w znany sposób, jonowej modyfikacji otrzymuje się prepolimery jonomeru, które często wykazują lepkość wyższą od 2000 cP, a niekiedy osiągają do 100 000 cP/25°C a nawet i wyżej. W przypadku, jeśli tak wysoka lepkość jest niekorzystna przy dalszych procesach do lepkości można obniżyć przez dodanie izocyjanianów o małej lepkości lub przez dodanie obojętnych rozpuszczalników.

Szczególnie korzystne jonomery poliizocyjanianów otrzymuje się przez sulfonowanie aromatycznych poliizocyjanianów. W najprostszym przypadku wystarczające jest poddanie reakcji poliizocyjanianów, ze stężonym kwasem siarkowym lub oleum. Otrzymane produkty można ewentualnie stosować bezpośrednio jako jonomery poliizocyjanianu. Produkt sulfonowania można jednak stosować również w postaci częściowo lub całkowicie zneutralizowanej, np. za pomocą dodania amin, jak trójmetyloamina, trójetyloamina, metylomorfolina, pirydyna, dwumetyloanilina, alkoholany metali, np. III-rzęd.-butanolan sodu, izopropanolan potasu.

Do neutralizacji można również stosować tlenki-, wodorotlenki- i węglany metali użyte w postaci stałej lub w postaci zawiesiny w rozcieńczalnikach, przy czym szczególnie odpowiedni jest np. tlenek wapnia, tlenek magnezu, węglan wapnia, węglan magnezu, jak i dolomit. Poza tym szczególnie odpowiednimi do neutralizowania są nie-lotne, III-rzęd.-aminy o wysokim ciężarze cząsteczkowym, ponieważ wchodząc w ten sposób do składu środka łączącego pozostają w nim nie ulegając wypoceniu, przy czym nie stanowią obciążenia pod względem zapachowym. Związkami tego rodzaju są zwłaszcza produkty alkoksylowania I-rzęd. i II-rzęd.-amin lub również i poliestry albo poliakrylany zawierające atom III-rzęd. azotu, jak i znane produkty kondensacji wytworzone na podstawie epichlorohydryny i poliamin, jak np. stosowane do uzyskiwania wodoroodpornego papieru. Przede wszystkim odpowiednie są produkty kon-

densacji amin słabo zasadowych lub amin ze sferyczną przeszkodą, ponieważ przy użyciu poliamin może wystąpić zbyt silny wzrost lepkości.

Wybór odpowiedniego środka neutralizującego, zależy poza tym od tego, czy wytworzony, ewentualnie częściowo zneutralizowany jonomer poliizocyjanianu powinien być stabilny przy magazynowaniu przez dłuższy okres czasu, czy też przeznaczony jest do natychmiastowego użycia. W tym ostatnim przypadku dozwolone jest użycie do neutralizacji również i takich III-rzęd.-amin, które jeszcze zawierają ugrupowania reaktywne, jak grupy  $-OH$ ,  $-NHR$ ,  $-CO$  i  $NH_2$ , natomiast przy wytwarzaniu poliizocyjanianów stabilnych na magazynowanie konieczne jest uprzednie zablokowanie takich grup za pomocą reakcji, np. z monoizocyjanianami.

Materiały nieorganiczne i/lub organiczne, uformowane w postać cząsteczek i/lub włókien powinny charakteryzować się średnicą  $1\ \mu$  do  $100\ \mu$ , korzystnie  $0,01\ \mu$  —  $20\ \mu$ , z tym, że podane jednostki wymiarów odnoszą się każdorazowo do najmniejszego wymiaru średnicy, tj. np. można stosować materiał włóknisty, o długości nieprzekraczającej  $100\ \mu$ .

Jako materiały uformowane w postać cząsteczek i/lub włókien można stosować najrozmaitsze stałe substancje nieorganiczne lub organiczne, w postaci np. proszku, granulatu, drutu, włókien, hantli, krystalitu, spirali, sztabek, perełek, perełek wewnętrznych pustych, cząsteczek w postaci pianek, runa, kawałków tkaniny, dzianiny, tasiemek, kawałków folii itp., jak np. dolomit, kreda, tlenek glinu, azbest doprowadzone do odczynu alkalicznego kwasy krzemowe, piasek, talk, tlenek żelaza, tlenek i wodniany glinu, siłkaty metali alkalicznych, zeolit, mieszane siłkaty wapniowe, siarczan wapnia, glinokrzemiany, cementy, wełna bazaltowa, lub proszek bazaltowy, włókna szklane, włókna węglowe, grafit, sadza, proszki glinu, żelaza, miedzi i srebra, siarczek molibdeny, wełna stalowa, tkaniny pigmentowe lub miedziowane, proszek krzemowy, cząstki porowatych gliniek, kulki szklane wewnętrznie puste, proszek szklany, cząsteczki lawy i pumeksu, wiórki drzewa, mączka drzewna, korek, bawełna, słoma, ziarenka papy, koks, cząsteczki organicznych polimerów z wypełniaczami lub bez wypełniaczy, jak i orientowane i nieorientowane polimery.

Spółród szeregu możliwych do zastosowania organicznych polimerów, które można wprowadzać w postaci proszku, granulatu, cząsteczek piany, perełek, perełek wewnętrznie pustych, cząsteczek z produktu niespienionego, ale dającego się spienić, jak i w postaci włókien, tasiemek, tkanin, runa itd. wymienia się np. polistyren, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, polibutadien, poliizopren, polichlorofluoroetylen, alifatyczne i aromatyczne poliestry, żywice melaminowe lub fenolowe, żywice poliaketalowe, poliepoksydowe, poliuretany, polimidy, poliamidy, polisulfony, poliwęglany, jak i oczywiście dowolne kopolimery.

Szczególnie korzystnym materiałem jest kreda, tlenek glinu, azbest, piasek, krzemian wapnia, cement, wapno, siarczan wapnia, krzemiany, gliny,

kamionka w postaci wełny lub proszku, pył węglowy, grafit, włókno szklane, włókno węglowe, cząsteczki porowatego lub nieporowatego tlenku glinu, cząsteczki lawy lub pumeksu, mączka ceglana, okruszki cegieł, okruszki skał, jak i ewentualnie sproszkowane skały każdego rodzaju, mączka kwarcowa, perełki wewnętrznie puste, krzemiany metali, żwir, wióry drzewne, słoma, korek, jak i spienione cząsteczki lub włókna z polistyrenu, polietyleny, polipropyleny, poliestry, żywice melaminowych lub fenolowych, polimoczników i poliuretanów.

Szczególnie odpowiednimi do stosowania, w kompozycji według wynalazku, materiałami nieorganicznymi uformowanymi w postać cząsteczek lub włókien są hydrauliczne materiały wiążące, jak cement wodny, syntetyczny anhydryt, gips lub palone wapno.

Jako cement wodny stosuje się tu zwłaszcza cement portlandzki, cement szybko wiążący, cement portlandzki z wielkich pieców, cement trwały wobec siarczanów, cement murarski, cement naturalny, cement wapienny, cement gipsowy, cement pucowany i cement wapniowo-siarczanowy. Wymienione cementy stosuje się przede wszystkim w połączeniu z wodą.

Szczególnie odpowiednie są dalej zwłaszcza nieorganiczne materiały uformowane w postać cząsteczek, jak piasek, żwir, jak i rozdrobnione lub zmielone skały, a także niektóre pierwiastki, jak tlenek glinu, lub masy glinki ceglarskiej.

Jako środki pomocnicze lub środki dodatkowe brane są pod uwagę takie substancje, które muszą odpowiadać jednemu z niżej podanych warunków, tj.

a) zawierać atomy wodoru, które są reaktywne z izocyjanianem i w związku z tym umożliwiać wytworzenie produktu poliaddycji o wysokim ciężarze cząsteczkowym oraz

b) oddziaływać na reakcję izocyjanianów z atomami wodoru reaktywnymi wobec izocyjanianu lub także na ich reakcję z innymi grupami izocyjanianowymi, dla uzyskania możliwości skierowania przebiegu reakcji w żądanym kierunku w odpowiednim okresie czasu, jak i

c) stanowić substancje ułatwiające proces wytworzenia, jak i ulepszające właściwości produktu końcowego, jak np. właściwości przeciwpożarowe, odporność mechaniczną, porowatość, odporność na hydrolizę, jak również i zmniejszenia lub eliminowania zdolności rozpadania się lub zmruszenia, jeśli te niepożądane właściwości występują.

Dla substancji zaliczanych do klasy określonej wyżej symbolem a), tj. związków, które zawierają atomy wodoru reaktywne wobec grupy izocyjanianowej, zgodnie z wynalazkiem stosowana jest zwłaszcza woda, jak i niskocząsteczkowe związki organiczne o ciężarze cząsteczkowym nie wyższym od 400 np.:

1. Nasycone i nienasycone glikole, jak glikol etylenowy lub produkty kondensacji glikolu etylenowego, butadiol-1,3, butandiol-1,4, butandiol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, neopentyloglikol, heksandiol, bis-hydroksylometylocykloheksan, dwuoksyetoksyhydrochinon, dwuoksyetylidian, ester bis-

glikolowy kwasu tereftalowego, dwuamid  $\beta$ -hydroksyetylowy kwasu bursztynowego, dwuamid (N-metylo- $\beta$ -hydroksyetylowy) kwasu bursztynowego, 1,4-dwu- $\beta$ -hydroksyetylomerkaptol-2,3,5,6-czterochlorobenzen, 2-metylopropan-(1,3).

2. Alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne dwuaminy, takie jak etylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, 1,4-cykloheksylenodwuamina, benzydyna, dwuaminodwufenylometan, dwuchlorodwuaminodwufenylometan, izomery fenylenodwuaminy, hydrazyna, amoniak, karbohydrazyd, dwuhydrazyd kwasu adypinowego, dwuhydrazyd kwasu sebacynowego, piperazyna, N-metylopropylenodwuamina, dwuaminodwufenylosulfon, eter dwuaminodwufenyloowy, dwuaminodwufenylo-dwuametylometan, 2,4-dwuamino-6-fenylotriazyna.

3. Aminoalkohole, jak etanoloamina, propanoloamina, butanoloamina, N-metyloetanoloamina i N-metyloizopropanoloamina.

4. Alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne kwasy mono- i dwuaminokarboksylowe, takie jak glicyna i  $\beta$ -alanina, kwas 6-aminokapronowy, kwas 4-aminomasłowy, izomery kwasu mono- i dwuaminobenzoowego, izomery kwasu mono- i dwuaminonaphtoesowego.

Jednak szczególnie odpowiednią jest woda.

Poza tym tak samo odpowiednie są związki zawierające co najmniej dwa atomy reaktywne wobec grup izocyjanianowych, o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym z reguły 400—10 000. Dno tego typu związków poza związkami zawierającymi grupy aminowe, tiolowe lub karboksylowe, zalicza się zwłaszcza związki polihydroksylowe, przede wszystkim zawierające dwie do ośmiu grup hydroksylowych, a szczególnie związki o ciężarze cząsteczkowym 800—10 000, korzystnie 1000—6000, np. zawierające co najmniej dwie, a zwykle 2 do 8, ale korzystnie 2—4 grupy hydroksylowe, poliestry, polietera, politioetera, poliacetale, poliwęglany, poliamidoestry, takie jak znane do wytwarzania poliuretanów i uformowanych komórkowo.

Stosowanymi w kompozycji wynalazku poliestrami zawierającymi grupy hydroksylowe są np. produkty reakcji alkoholi wielowodorotlenowych, korzystnie dwuwodorotlenowych i ewentualnie dodatkowo trójwodorotlenowych, z wielozasadowymi, a zwłaszcza dwuzasadowymi kwasami karboksylowymi. Do wytwarzania poliestrów kwasów polikarboksylowych mogą być również stosowane odpowiednie polibezwodniki kwasów karboksylowych lub odpowiednie poliestry kwasów karboksylowych z niższymi alkoholami, albo mieszaniny tych związków. Można stosować kwasy polikarboksylowe o charakterze alifatycznym, cykloalifatycznym, aromatycznym i/lub heterocyklicznym, które ewentualnie mogą być podstawione, np. atomami chlorowca i/lub nienasycone.

Jako przykłady należy wymienić kwas bursztynowy, kwas adypinowy, kwas korkowy, kwas szelainowy, kwas sebacylowy, kwas ftalowy, kwas izoftalowy, kwas trójmelitowy, bezwodnik kwasu ftalowego, bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego, bezwodnik kwasu sześciowodoroftalowego, bezwodnik kwasu czterochloroftalowego, bezwodnik kwasu endometyloenczterowodoroftalowego,

bezwodnik kwasu glutarowego, kwas maleinowy, bezwodnik kwasu maleinowego, kwas fumarowy, dimery, trimery kwasów tłuszczowych, jak kwas olejowy, ewentualnie w mieszaninie z monomermi kwasów tłuszczowych, ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwuglikolowy kwasu tereftalowego. Jako alkohole wielowodorotlenowe, stosuje się np. glikol etylenowy, glikol propylenowy-(1,2) i -(1,3), butylenoglikol-(1,4) i -(2,3), heksanidol-(1,6), oktanidol-(1,8), glikol neopentyłowy, cykloheksanodwuametanol-(1,4-dwu-hydroksymetylocykloheksan, 2-metylo-1,3-propandiol, glicerynę, trójmetylopropan, heksanotriol-(1,2,6), butanotriol-(1,2,4), trójmetylooctan, pentaerytryt, chinit, marnit i sorbit, metyloglukozyd, następnie glikol dwuetylenowy, polietylenoglikol, glikol dwupropylenowy, polipropylenoglikol, glikol dwubutylenowy i polibutylenoglikol. Można stosować poliestry zawierające końcowe grupy karboksylowe. Również można wprowadzać poliestry laktonowe, np.  $\epsilon$ -kaptoprolakton lub kwasy hydroksykarboksylowe, np. kwas  $\omega$ -hydroksyparonowy.

Również stosowanymi w kompozycji według wynalazku polieterami zawierającymi co najmniej dwie, a zazwyczaj dwie do ośmiu, a zwłaszcza 2 do 5 grup hydroksylowych, są związkami anane, wytwarzane przez polimeryzującą epoksydów, jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu, tetrahydrofuran, tlenek styrenu lub epichlorohydryny, prowadzoną np. w obecności  $\text{BF}_3$  lub przez przyłączenie tych związków epoksydowych, ewentualnie w mieszaninie lub kolejno do komponenty wyjściowej o reaktywnych atomach wodoru, jak alkohole lub aminy, np. woda, glikol etylenowy, propylenoglikol-1,3 lub -(1,2), trójmetylopropan, 4,4'-dwuhydroksydwufenylopropan, anilina, amoniak, etanoloamina, etylenodwuamina. Również, zgodnie z wynalazkiem można stosować poliestry sacharozy, jak np. opisane w ujawnionych przez wyłożenie opisów patentowych RFN nr nr 1 176 358 i 1 064 938. Nieraz korzystne jest użycie takich polieterów, które zawierają przeważającą ilość pierwotnych grup wodorotlenowych (do 90% wagowych w przeliczeniu na wszystkie zawarte w polieterze grupy wodorotlenowe). Również odpowiednie są polietera zmodyfikowane polimerami winylowymi, otrzymywane np. przy polimeryzacji styrenu, akrylonitrylu w obecności polieterów (patrz opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 3 383 351, 3 304 274, 3 523 093, 3 110 695 oraz opis patentowy RFN nr 1 152 536), jak również i zawierające grupy wodorotlenowe polibutadieny.

Spośród polieterów stosuje się zwłaszcza produkty kondensacji diodwuglikolu samego i/lub z innymi glikolami, kwasami dwukarboksylowymi, formaldehydem, kwasami aminokarboksylowymi lub aminoalkoholami. W zależności od związków użytych do kopolimeryzacji otrzymuje się jako produkty kopolimery politioeterów, estry politioeterów, amidoestry politioeterów.

Jako poliacetale odpowiednie są np. związki wytwarzane z glikoli, jak glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, 4,4'-dwuetoksydwufenylo-dwuametylometan, heksandiol i formaldehydu. Przez polimeryzację cyklicznych acetalu można również wytworzyć

rzyć poliacetale odpowiednie do stosowania zgodnie z wynalazkiem.

Jako poliwęglany zawierające grupy hydroksylowe stosuje się związki znanego typu, które można wytworzyć przez poddanie reakcji dioli, jak propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) i/lub heksandiol-(1,6), glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, z dwuaryloweganami, np. z dwufenyloweganem lub fosgenem.

Do poliamidoestrów i poliamidów zalicza się np. przeważająco liniowe produkty kondensacji uzyskiwane z wielozasadowych nasyconych i nienasyconych kwasów karboksylowych względnie ich bezwodników i wielozasadowych nasyconych i nienasyconych aminoalkoholi, dwuamin, poliamin i ich mieszanin.

Również stosowane są związki polihydroksylowe, zawierające już grupy uretanowe i mocznikowe, jak i ewentualnie modyfikowane występujące w przyrodzie poliole, jak olej rycynowy, węglowodany i skrobie. Zgodnie z wynalazkiem można także stosować produkty przyłączenia alkileno-tlenków do żywic fenolowo-mocznikowych lub żywic mocznikowo-formaldehydowych.

Typowymi przedstawicielami tych stosowanych zgodnie z wynalazkiem związków są np. związki opisane w High Polymera, tom XVI „Polyurethanes, Chemistry and Technology” przez Saunders, Frisch, wydawnictwo Inter-science Publishers, New York, London, tom I, 1962, str. 32—42 i 44—54 i tom II, 1964, str. 5—6 i 198—199, jak i w Kunststoff-Handbuch tom VII, Vieweg — Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, np. na str. 45—71.

W celu uzyskania możliwości sterowania reakcją izocyjanianów ze związkami zawierającymi wodór reakcyjny wobec grup izocyjanianowych lub także i z innymi grupami izocyjanianowymi w żądanym kierunku w odpowiednim okresie czasu często stosuje się katalizatory.

Jako katalizatory wprowadza się substancje specyficznego rodzaju, jak np. trzeciorzędowe aminy, jak trójetyloamina, trójbutyloamina, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-Cokozorfolina, N,N,N'-czterometyloetylenodwuamina, 1,4-dwuazobicyklo-(2,2,2)-oktan, N-metylo-N'-dwumetyloaminoetylopiperazyna, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, N,N-dwumetylobenzyloamina, pięciometylodwuetylenotrójamina, N,N,N',N'-czterometylo-1,3-butano-dwuamina, N,N-dwumetylo-β-feniloetyloamina, 1,2-dwumetyloimidazol i 2-metyloimidazol.

Trzeciorzędowymi aminami, zawierającymi atomy wodoru aktywne wobec grup izocyjanianowych są np. trójetanoloamina, trójizopropanoloamina, N-metylodwuetanoloamina, N-etylodwuetanoloamina, N,N-dwumetyloetanoloamina, jak i ich produkty reakcji z alkilotlenkami, jak tlenek propylenu i/lub tlenek etylenu.

Jako katalizatory można stosować następnie silaminy o wiązaniach krzemowo-węglowych, takie jak opisane np. w opisie patentowym RFN nr 1 229 290, np. 2,24-trójmetylo-2-silamorfolina i 1,3-dwuetyloaminometyloczterometylodwusiloksan.

Jako katalizatory można również stosować zasady azotowe, jak wodorotlenki czteroalkilamino-we, następnie wodorotlenki metali alkalicznych,

jak wodorotlenek sodu, fenolany metali alkalicznych, jak fenolany sodu lub alkoholany metali alkalicznych, jak etylan sodu. Jako katalizator można również stosować sześciowodorotriazyny.

Zgodnie z wynalazkiem jako katalizatory można także stosować związki metaloorganiczne, a zwłaszcza organiczne związki cyny.

Jako organiczne związki cyny odpowiednie są zwłaszcza sole cyny (II) z kwasami karboksylowymi, takie jak octan cyny (II), kapronian cyny (II), etylokrotonian cyny (II) i laurynian cyny (II) oraz dwualkilowe sole cynowe z kwasami karboksylowymi, jak np. dwuocetan dwubutylocyny, dwulaurynian dwubutylocyny, maleinian dwubutylocyny lub dwuocetan dwuoktylocyny.

Dalsza grupa przedstawicieli związków odpowiednich do stosowania zgodnie z wynalazkiem, jak i szczegóły odnośnie zasad ich działania jest opisana w Kunststoff-Handbuch, tom VII, wydanie Vieweg i Höchtlen, nakładem Carl-Hanser, München, 1966, np. str. 96—102. Katalizatory stosuje się zazwyczaj w ilości od około 0,001—10% wagowych, w przeliczeniu na ilość poliizocyjanianu.

Jako katalizatory przyspieszające reakcję między grupami izocyjanianowymi i prowadzące w ten sposób do wytworzenia ugrupowań karbamidionu, izocyjanuranu lub karbodwuimidu wymienia się np. tlenek fosfolinowy, octan potasu, pochodne sześciowodorotriazyny i pochodne pirydyny.

Katalizatory te wprowadza się zazwyczaj w ilości od około 0,001—10% wagowych, w przeliczeniu na ilość poliizocyjanianu.

Jako substancje określone wyżej w grupie oznaczonej symbolem c), stanowiące związki ułatwiające proces przetwarzania lub poprawiające właściwości produktu końcowego i odpowiednie z tego względu do ewentualnego stosowania wymienia się np.:

1. Łatwotłoczne substancje organiczne, jako środki porotwórcze, takie jak np. aceton, octan etylu, metanol, etanol, podstawione chlorowcem alkany, jak chlorek metylenu, chloroform, chlorek etylidenu, chlorek winylidenu, monofluorotrójchlorometan, chlorodwufuorometan, dwuchlorodwufuorometan, a następnie butan, heksan, heptan lub eter dwuetylowy. Działanie porotwórcze można również uzyskać przez dodanie związków ulegających rozkładowi z odszczepieniem gazów, jak np. azotu, pod wpływem temperatury wyższej od temperatury pokojowej, np. związków azowych, jak nitryl kwasu azoizomaskowego. Dalsze związki porotwórcze, jak i szczegóły odnośnie ich stosowania, są opisane w Kunststoff-Handbuch, tom VII, wydawnictwa Vieweg i Höchtlen, Carl-Hanser, München, 1966, np. na str. 108 i 109, 453—455, 507—510.

2. Dodatkowe związki powierzchniowo-czynne. Jako emulgatory można wprowadzać np. sole sodowe sulfonowanego oleju rycynowego lub również i kwasów tłuszczowych albo sole kwasów tłuszczowych z aminami, jak sól dwuetyloaminy z kwasami olejowymi lub sól dwuetanoloaminy z kwasem stearynowym. Również jako dodawane środki powierzchniowo czynne można stosować sole alkaliczne lub amoniowe kwasów sulfonowych,

jak kwasu dodecylobenzenosulfonowego lub dwu-naftylometanodwusulfonowego lub także kwasów tłuszczowych, jak kwasu rycynowego albo polimerów kwasów tłuszczowych.

3. Opóźniacze reakcji, np. substancje reagujące kwasowo, takie jak np. kwas solny lub organiczne halogenki kwasowe, następnie regulatory komórkowe znanego typu, jak parafiny lub alkohole tłuszczowe lub dwumetylopolisiloksany, jak i pigmenty lub barwniki i środki ogniochronne znanego rodzaju, np. tris-chloroetylofosforan lub fosforan amonowy albo polifosforan amonowy, następnie stabilizatory przeciwko starzeniu, jak i wpływom pogody, zmiękczacze i substancje działające grzybobójczo i bakteriościsobójczo, środki wypełniające, jak siarczan baru, ziemia okrzemkowa, sadza lub szlamowana kreda.

Dalsze przykłady odpowiednich do stosowania zgodnie z wynalazkiem dodatkowych powierzchniowo-czynnych substancji i opóźniaczy reakcji, substancji ogniochronnych, zmiękczejających, barwników i środków wypełniających, oraz środków o działaniu grzybobójczym i bakteriościsobójczym, jak i szczegółowe dane odnośnie stosowania i oddziaływania tych dodatkowych środków, są opisane w *Kunststoff-Handbuch*, tom VI, wyd. Vieweg i Hochtlen, wydawca Carl-Hanser, Munchen 1966, np. str. 103—113.

4. Organiczne rozpuszczalniki. Rozpuszczalniki te stosuje się szczególnie wówczas, jeśli dla uzyskania produktu o odpowiedniej dla przetwórstwa lepkości konieczne jest rozcieńczenie wykazującego wysoką lepkość lub występującego w postaci stałej poliizocyjanianu z grupami jonowymi lub także tylko w celu zwiększenia ilości produktu, zwłaszcza jeśli wymagane jest wprowadzenie tylko niewielkiej ilości środka wiążącego. Dla spełnienia tego ostatniego warunku stosuje się również wodne emulsje izocyjanianów, według wynalazku, przy czym woda może przejąć funkcję rozdzielającą środka wiążącego, odpowiednią do uzyskania subtelnej rozprowadzenia, jak i funkcję reagentu.

Stosowanie rozpuszczalników w kompozycji według wynalazku nie jest konieczne, ponieważ izocyjaniany w wyniku zawartości w nich grup jonowych można zemułgować w wodnych układach do subtelnej emulsji bez użycia rozpuszczalników lub innych środków pomocniczych.

Kompozycję według wynalazku wytwarza się np. w ten sposób, iż do odpowiedniego mieszalnika, wprowadza się okresowo lub w sposób ciągły wyżej wymienione składniki kompozycji. Składniki można mieszać ze sobą w jednym etapie lub w kilku etapach, po czym wytworzoną mieszaninę pozostawia się do dalszego przereagowania zazwyczaj poza urządzeniem mieszającym w formach lub na odpowiednich podkładach.

Przy stosowaniu małych ilości poliizocyjanianów z grupami jonowymi, jako środka wiążącego, w przeliczeniu na przeznaczony do związania materiału nieorganiczny i/lub organiczny uformowany w postaci cząsteczek i/lub włókien, często korzystny jest taki sposób postępowania, według którego kom-

ponenty mieszaniny nanosi się przez zroszenie, natryskiwanie lub nałożenie, po czym składniki tej mieszaniny po uformowaniu utwardza się w podwyższonej temperaturze.

Proces wytwarzania można prowadzić w temperaturze 0—300°C, korzystnie 5—150°C. Szczególnie korzystny sposób postępowania polega na tym, że składniki łączy się w temperaturze pokojowej, a w końcu wiąże się je w temperaturze pokojowej lub również także i w podwyższonej ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem. Mieszaninę składników można sprasować w formach zimnych lub ogrzanych i wlewać lub wtryskiwać do form, jeśli są to formy wklęsłe albo formy do odlewów wewnątrz pustych, lub formy ciężkie masywne, ewentualnie utwardzać w odlewie wirowym w temperaturze otoczenia lub w temperaturze do 200°C, ewentualnie pod ciśnieniem.

Za pomocą kompozycji według wynalazku można wzmacniać materiały, takie jak nieorganiczne i/lub organiczne względnie metalowe druty, włókna, runa, tworzywa piankowe, osnowy tkanin itp. np. przez napawanie włókien lub nanoszenie mieszaniny reakcyjnej razem z zestawem wzmacniającym włókna na włóknistą substancję za pomocą urządzeń wtryskujących. Części formy uzyskane tym sposobem mogą być stosowane jako elementy konstrukcyjne np. bezpośrednio lub po następnym nawarstwieniu metale, szkłem lub syntetycznymi tworzywami ewentualnie w postaci części form piankowych lub przekładkowych form typu Sandwich. Tak wzmocnione materiały można stosować do wytwarzania przedmiotów wewnątrz pustych, np. zbiorników dla przechowywania produktów przy stałej wilgoci lub chłodzeniu, jako materiałów filtracyjnych lub jako wymienników, np. nośników katalizatora lub substancji czynnej, jako elementów dekoracyjnych, elementów konstrukcyjnych mebli i wypełniaczy pustych przestrzeni.

Kompozycję według wynalazku można również stosować jako wysokowartościowy środek smarujący i czynnik chłodzący lub nośnik, np. do linowego prasowania metali, a także może on znaleźć zastosowanie w zakresie budowy modeli i form, jak i wytwarzania form dla odlewu żelaza.

Jest oczywiste, że poliizocyjanianowe zestawy kompozycji według wynalazku mogą być również rozcieńczone rozpuszczalnikami obojętnymi wobec izocyjanianu jeśli jest to konieczne ze względu na zbyt wysoką lepkość lub konieczność uzyskania bardziej rozproszonej zawiesiny, zwłaszcza jeśli stosuje się technikę natryskiwania.

Wstępne zmieszanie z wodą dodawanych zgodnie z wynalazkiem poliizocyjanianów lub innych związków, zawierających atomy wodoru reaktywne wobec izocyjanianów, ma szczególne znaczenie, ponieważ pożądanym tutaj składnikiem dla rozbudowy izocyjanianu do związku o wysokim ciężarze cząsteczkowym jest część składnika stanowiącego środek wiążący. Jednak wadą tego rodzaju wstępnego wymieszania jest to, że czas żywotności (użyteczności) tego rodzaju mieszanin wynosi od kilku minut do kilku dni, jednak zazwyczaj tylko kilka godzin, w ciągu którego to okresu miesza-

ny te wykazują żadaną lepkość odpowiednią dla dalszego nienagannego przetwarzania.

Jeśli w tych mieszaninach stosuje się poliizocyjany o zamaskowanych lub osłoniętych grupach, to powyższe ograniczenie czasowe nie występuje. Propozycje wagowe środka wiążącego i substratu mogą wahać się w szerokich granicach, ale przede wszystkim są one warunkowane tymi właściwościami, jakie chcemy nadać wytworzonemu środkowi w zależności od celu jego zastosowania.

Zgodnie z wynalazkiem można wytwarzać takie kompozycje, w których proporcja wagowa jonowo modyfikowanych poliizocyjanianów do materiału uformowanego w postać cząsteczek lub włókien wynosi 1:90 do 90:10, a korzystniej 3:97 do 80:20.

Jeśli związanym materiałem są substancje specyficznie lekkie np. o gęstości poniżej 0,1 g/cm<sup>3</sup>, to jest oczywiste, że udział wagowy komponentów wiążących będzie wysoki. Dla tego rodzaju kompozycji sensowna proporcja wagowa poliizocyjanianu do wiążanego materiału będzie mieściła się w zakresie 30:70 do 80:20. Jeśli natomiast stosuje się swoiście ciężkie substancje o gęstości większej niż 1 g/cm<sup>3</sup>, to korzystne jest utrzymanie proporcji wagowej poliizocyjanianu do wiążanego materiału w zakresie 20:80 do 9:97.

Środki pomocnicze i środki dodatkowe wprowadza się w ogólności w ilościach 0—50, a zwłaszcza 0—20% wagowych, w przeliczeniu na łączną ilość środka wiążącego i użytego substratu.

W zależności od wprowadzonych składników, jak i udziału poszczególnych składników w zestawie można wytworzyć kompozycje najrozmaitszego rodzaju, np. porowate, ściste, miękkie, twarde, elastyczne, kruche, giętkie, palne, niepalne, odporne na ciśnienie, na rozciąganie, ciągliwe, powstrzymujące rozszerzanie się pożaru, hydrolizujące się, odporne na wodę, odporne na chemikalia, plastyczne lub termoplastyczne albo stanowiące materiał termoizolacyjny lub dźwiękochłonny.

Jeśli wytworzone kompozycje według wynalazku mają charakteryzować się przede wszystkim nieorganicznymi właściwościami, jak niepalnością i wysoką wytrzymałością, to zaleca się wprowadzenie materiałów nieorganicznych uformowanych w postać cząsteczek i/lub włókien, jak i niewielkiej ilości poliizocyjanianu o grupach jonowych, jako środka wiążącego, zwłaszcza w ilości mniejszej niż 20% wagowych, w przeliczeniu na nieorganiczny materiał stały przy ewentualnym dodaniu wody.

Jeśli natomiast kompozycja ma charakteryzować się przede wszystkim właściwościami organicznymi, jak giętkością, plastycznością lub termoplastycznością, to zaleca się albo wprowadzenie materiału organicznego uformowanego w postać cząsteczek lub włókien albo przy użyciu odpowiedniego materiału nieorganicznego zwiększenia ilości środka wiążącego stanowiącego poliizocyjanian, zawierający jonowo czynne grupy, jak i ewentualnie innych dodatkowych środków organicznych powyżej 50% wagowych, w przeliczeniu na nieorganiczny materiał. Jeśli dobierze się odpowiedni zestaw złożony z poliizocyjanianów, zawierających grupy jonowe i stosowanych w przemyśle budowlanym

nieograniczonych materiałów uformowanych w postać cząsteczek i ewentualnie wody, to można wytworzyć środki odpowiednie do stosowania w budownictwie naziemnym, w budownictwie podziemnym i budowie ulic dla ustawiania ścian, do uszczelniania, zespajania, tynkowania, fundamentowania, izolowania, ozdabiania, jako materiały powłokowe, jastrychowe i materiały wykładzinowe. Środki te mogą być również odpowiednie do stosowania jako kleje lub zaprawy lub masy odlewnicze.

Kompozycją według wynalazku można również wypełniać obszary wewnątrz pustych materiałów, złączyć lub szczelić, przy czym uzyskuje się bardzo mocne wiązanie łączonych materiałów. Również można uzyskać izolacyjny wystrój wnętrz przez proste spryskanie środkiem według wynalazku.

Przez zastosowanie jako składnika uformowanego w postać cząsteczek, np. wiórów drzewnych, cząsteczek porowatych, cząsteczek lawy wulkanicznej lub cząsteczek pumeksu, korka, odpadów gumowych, jak i zwykłych odpadów tworzyw sztucznych, można wytworzyć kompozycję odpowiednią nie tylko do formowania przedmiotów, ale również i płyt lub bloków, które można następnie formować dalej, np. przez piłowanie, frezowanie, borowanie, heblowanie, polerowanie, jak i innymi metodami obróbki.

Właściwości uformowanych materiałów można następnie modyfikować za pomocą obróbki termicznej, procesu utleniania, sprasowania na gorąco, procesu stapiania lub powierzchniowego stapiania lub innych procesów uszczelniania.

Jako materiały dla form odpowiednie są piankowe i niepiankowe tworzywa nieorganiczne i/lub organiczne, jak metale, np. żelazo, nikiel, stale szlachetne, lakierowane lub np. teflowane, aluminium, porcelana, szkło, gips, cement, drewno, tworzywa sztuczne, jak polichlorek winylu, polietylen, żywice epoksydowe, poliuretany, ABS, poliwęglany itp.

Szczególnie korzystna jest kompozycja zawierająca poliizocyjanian o grupach jonowych, hydrauliczne środki wiążące, mineralne substancje dodatkowe, jak i ewentualnie dodatkowo lekkie materiały porowate. Środki te mogą być stosowane przede wszystkim w dziale budowlanym, np. jako masy jastrychowe, betony, lekkie betony, masy wystrojowe, zaprawy i masy do odlewów.

Szczególną zaletą kompozycji według wynalazku jest możliwość dowolnej regulacji czasu utwardzania, jak i np. trwałości początkowej i trwałości końcowej, elastyczności, odporności na działanie chemikali i odporności na hydrolizę, za pomocą odpowiedniego doboru rodzaju i ilości modyfikowanego poliizocyjanianu.

Kompozycje według wynalazku są dlatego bardzo użyteczne, że jeśli zostaną one raz zmieszane, to wiążą się bardzo szybko. W związku z tym powstaje możliwość dostarczania materiału do wytwarzania ścian o nowych powierzchniach, po czym po ułożeniu powierzchni, powierzchnia ta staje się użytkową po bardzo krótkim okresie czasu.

Szczególnie interesującymi są następnie nieorganiczno-organiczne tworzywa piankowe, wytwarza-

ne z hydraulicznych środków wiążących, jak cement, wapno, anhydryt, gips, jak i izocyjanianów zawierających grupy jonów i wody w obecności środków porotwórczych. Szczególnie korzystne są produkty uzyskiwane przez poddanie działaniu wodnej zawiesiny wodorotlenku wapnia (mleka wapiennego), z jonowo modyfikowanymi izocyjanianami, ponieważ następująca w wyniku reakcji tych składników przemiana wodorotlenku wapnia w węglan wapnia daje oczywiście szczególnie dobre związanie składników. W zależności od użytego izocyjanianu, uzyskuje się giętkie, twarde lub elastyczne produkty, których ciężar nasypowy może wynosić np. 12—1000 kg/cm<sup>3</sup>. Szczególnie ciekawe są twarde materiały piankowe, o ciężarze nasypowym 40—600, znajdujące zastosowanie, jako elementy konstrukcyjne, odporne na ściskanie i materiały tłumiące drgania, zwłaszcza w budownictwie. Dla wytworzenia tego rodzaju materiałów szczególnie korzystne jest użycie poliizocyjanianu i materiału uformowanego w postaci cząsteczek, w proporcji wagowej, odpowiednio jak 10—70: 90—30.

Podobne sposoby wytwarzania są odpowiednie, np. do przemysłowego produkowania elementów budowlanych metodą okresową lub ciągłą, którą niekłopotliwym sposobem można prowadzić na placu budowy ze względu na to, że nie jest tu konieczne żadne doprowadzenie ciepła.

Konstrukcje według wynalazku wykazują łączne zalety materiałów organicznych i nieorganicznych, są np. odporne na ściskanie, statycznie obciążalne, łatwo wytwarzalne i w wybitny sposób odporne na działanie ognia.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, z których przykłady I—XXXI ilustrują wytwarzanie poliizocyjanianów, zawierających grupy jonowe, a przykłady XXXII—XC objaśniają wynalazek.

**Przykład I. Wytwarzanie poliizocyjanianów**  
A 1. 1000 g surowego produktu fosgenowania kondensatu aniliny z formaldehydem, z którego oddestylowano taką ilość 2-rdzeniowego produktu, że pozostałość podestylacyjna wykazywała lepkość 400 cP w temperaturze 25°C, wysycano trójtlenkiem siarki, w temperaturze 100—110°C, w ciągu 18 godzin, aż do wchłonięcia 98 g trójtlenku siarki, co odpowiada 9,8% w przeliczeniu na izocyjanian. Otrzymany produkt, wylano w temperaturze 140°C i po zakrzepnięciu oziębiono uzyskując kruchą żywicę, dającą się sproszkować w młynku. Z zawartości siarki w ilości 3,3% obliczono teoretyczną zawartość grup —SO<sub>3</sub>H, wynoszącą 8,2%.

**Przykład II. Wytwarzanie poliizocyjanianu**  
A 2. Produkt fosgenowania analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale o lepkości 2000 cP w temperaturze 25°C, zsulfonowano 92 g trójtlenku siarki w temperaturze 100—140°C. Otrzymana mieszanina krzepnie w temperaturze pokojowej do kruchej żywicy. Z zawartości siarki wynoszącej 2,6% obliczono teoretyczną zawartość grup —SO<sub>3</sub>H wynoszącą 6,5%.

**Przykład III Wytwarzanie poliizocyjanianu**  
A 3. 5000 g mieszaniny izomerów technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu, o lepkości 22,6 cP w temperaturze 25°C i 30% zawartości grup NCO, wysycano mieszaniną gazową trójtlenku siar-

ki z azotem w temperaturze pokojowej, aż do uzyskania produktu zawierającego 1,24% siarki, zużywając do reakcji 170 g (3,4%) SO<sub>3</sub>.

Otrzymany ciekły produkt, po oddzieleniu od niewielkiej ilości stałej pozostałości był stabilny przy magazynowaniu w okresie ponad kilku tygodni, wykazując lepkość 108 cP w temperaturze 25°C.

Produktem wyjściowym użytym do sulfonowania była fosgenowana mieszanina izomerów dwuaminodwufenylometanu o następującym składzie izomerów: 13,6% izomeru 2,2'—; 57,0% izomeru 2,4'—; 22,6% izomeru 4,4'—.

**Przykład IV. Wytwarzanie poliizocyjanianu**  
A 4. 5000 g mieszaniny izomerów technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o lepkości 18,5 cP w temperaturze 25°C i 31% zawartości grup NCO wysycano mieszaniną gazową trójtlenku siarki z azotem, aż do uzyskania produktu zawierającego 3,05% siarki, zużywając do reakcji 436 g (8,7%) SO<sub>3</sub>.

Otrzymany ciekły produkt po oddzieleniu od niewielkiej ilości stałej pozostałości był stabilny przy magazynowaniu w okresie ponad kilku tygodni, wykazując lepkość 816 cP w temperaturze 25°C.

Produktem wyjściowym użytym do sulfonowania była fosgenowana mieszanina izomerów dwuaminodwufenylometanu, o następującym składzie: 7,0% izomeru 2,2'—, 53,6% izomeru 2,4'—, i 35,0% izomeru 4,4'—.

**Przykład V. Wytwarzanie poliizocyjanianu**  
A 5. 37,55 kg surowego produktu fosgenowania kondensatu aniliny z formaldehydem, z którego oddestylowano taką ilość produktu, że pozostałość podestylacyjna wykazywała lepkość 400 cP w temperaturze 25°C, oraz zawierała 30,3% wagowych związków 3-rdzeniowych i 32,6% wagowych poliizocyjanianów wielopięściennych, wysycano w temperaturze 50°C, w ciągu 15 godzin mieszaniną gazową złożoną z 1160 g trójtlenku siarki i 1,6 m<sup>3</sup> azotu.

Z zawartości siarki w otrzymanym produkcie, wynoszącej 0,99%, obliczono teoretyczną zawartość grup SO<sub>3</sub>H wynoszącą 2,5%. Produkt ten wykazywał lepkość 4163 cP w temperaturze 25°C. Potencjograficzne miareczkowanie poliizocyjanianu A 5, przeprowadzone po przereagowaniu grup NCO z metanolem wykazało zużycie 39,7 ml 1 N roztworu NaOH na 100 g poliizocyjanianu A 5. Po uwzględnieniu zawartości grup kwasowych skorygowana zawartość grup kwasowych wyniosła 29,1% wagowych.

**Przykłady VI—XXI. Wytwarzanie poliizocyjanianów A — 6 — A 21.** Jako poliizocyjaniany stanowiące produkty wyjściowe do wytworzenia zawierających grupy karboksylowe poliizocyjanianów A 6 — A 15 użyto poliizocyjaniany określone symbolem V 1 — V 5, wymienione w tablicy 1, w której podano sposób wytwarzania tych poliizocyjanianów, jak i ich skład oraz właściwości.

Następne produkty wyjściowe użyte do wytwarzania poliizocyjanianów A 6 — A 21, stanowiące kwasy hydroksykarboksylowe, określone w tablicy 2, gdzie podane składniki użyte do wytwarzania

kwasów hydroksykarboksylowych oznaczonych odpowiednio literami A—L, oraz liczby kwasowe i liczby hydroksylowe wytworzonych kwasów hydroksykarboksylowych, oznaczone odpowiednio symbolami LH i LK, przy czym wymienione w tej tablicy reagenty, jeśli nie zaznaczono inaczej, stosowane są w proporcji molowej 1:1, z tym, że x oznacza proporcje molowe 1:1,2 a użyte w tej tablicy symbole RTOX oznacza tlenek etylenu.

W tablicy 3 podano sposób wytwarzania poliizocyjanianów stosowanych do wytworzenia kompozycji według wynalazku, jak i ich charakterystykę.

Ogólna zasada wytwarzania była następująca: do aromatycznego poliizocyjanianu, w podanej temperaturze, wkraplano środek sulfonujący i po wkropleniu środka mieszało do zakończenia reakcji, po czym mieszaninę poreakcyjną filtrowano i ewentualnie zawarty w niej rozpuszczalnik

Tablica 1

| Poliizocyjanian typ | Sposób wytwarzania i właściwości wytworzonego produktu                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V 1                 | z surowego produktu fosgenowania kondensatu aniliny z formaldehydem oddestylowano taką ilość dwuizocyjanianodwufenylometanu, że uzyskano pozostałość podestylacyjną o lepkości 100 cP w temperaturze 25°C, o składzie:<br>59,7% wagowych układów 2-pierścieniowych, 21,3% wagowych układów 3-pierścieniowych, 19,0% wagowych poliizocyjanianów wielopierścieniowych; |
| V 2                 | według wyżej podanego sposobu wytworzono poliizocyjanian o lepkości 200 cP w temperaturze 25°C o składzie:<br>44,3% wagowych układów 2-pierścieniowych, 23,5% wagowych układów 3-pierścieniowych, oraz 32,2% wagowych poliizocyjanianów wielopierścieniowych;                                                                                                        |
| V 3                 | według wyżej podanego sposobu wytworzono poliizocyjanian o lepkości 400 cP w temperaturze 25°C, o składzie:<br>45,1% wagowych układów 2-pierścieniowych, 22,3% wagowych układów 3-pierścieniowych, oraz 32,6% wagowych poliizocyjanianów wielopierścieniowych;                                                                                                       |
| V 4                 | według wyżej podanego sposobu wytworzono poliizocyjanian o lepkości 500 cP w temperaturze 25°C, o składzie:<br>40,6% wagowych układów 2-pierścieniowych, 27,2% wagowych układów 3-pierścieniowych, oraz 32,2% wagowych poliizocyjanianów wielopierścieniowych;                                                                                                       |

| Poliizocyjanian typ | Sposób wytwarzania i właściwości wytworzonego produktu                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V 5                 | według wyżej podanego sposobu wytworzono poliizocyjaniany o lepkości 1700 cP w temperaturze 25°C, o składzie 34,0% wagowych układów 2-pierścieniowych, 34,0% wagowych układów 3-pierścieniowych oraz 25,7% wagowych poliizocyjanianów wielopierścieniowych. |

usuwano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład XXII. Wytwarzanie poliizocyjanianu A 22. 39 g kwasu hydroksykarboksylowego oznaczonego symbolem E (według tablicy II) o liczbie hydroksylowej 260 i liczbie kwasowej 120 zmieszano dokładnie z 8,3 g trój-n-butyloaminy i przy łagodnym ogrzewaniu przeprowadzono 50% zawartych w nim wszystkich grup karboksylowych w grupy karboksylanowe, po czym otrzymany ciekły produkt o niskiej lepkości zmieszano z 681 g poliizocyjanianu typu V 2 (patrz tablica I) i mieszając utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80°C w ciągu 1,5 godziny. Produkt odsączono od śladowych ilości osadu i otrzymano ciekły poliizocyjanian zawierający grupy karboksylowe i karboksylanowe o następującym składzie: zawartość grup NCO: 26,4% wagowych,  $n_{22}$  2650 cP.

Obliczona zawartość grup karboksylowych: 0,27% wagowych.

Przykłady XXIII—XXXI. Wytwarzanie poliizocyjanianów A 23 — A 31. Ogólna zasada sposobu wytwarzania.

Proces wytwarzania obejmuje dwa etapy, z których w:

1. poliizocyjanian poddaje się reakcji ze związkiem organicznym, który oprócz III-rzęd. atomu azotu zawiera jeszcze atomy wodoru reaktywne wobec izocyjanianu;
2. produkt reakcji poddaje się całkowitemu lub częściowemu czwartorzędowaniu za pomocą siarczanu dwumetylu.

W wyżej podanym etapie 1, reakcję prowadzi się następująco: Do trójszyjnej kolby 2-litrowej, wprowadza się odpowiednią ilość poliizocyjanianu V 3 (patrz tablica I) i mieszając, w temperaturze pokojowej wkrapla się w ciągu 30 minut odważoną ilość N-metylodwuetanoloaminy lub N-metylo-bis-oksypropyloaminy albo N-butyldwuetanoloaminy. Przebieg egzotermicznej reakcji reguluje się za pomocą zewnętrznego chłodzenia w kąpeli wodnej w ten sposób, żeby temperatura mieszaniny reakcyjnej była niższa od 30°C. Po wkropleniu aminy, miesza się dalej jeszcze w ciągu 1 godziny, w temperaturze pokojowej, po czym określa lepkość produktu w temperaturze 25°C, jak i określa w % wagowych zawartość grup NCO oraz zawartość III-rzęd. azotu.

W wyżej podanym etapie 2, reakcję prowadzi

Tablica 2

| Kwas hydroksy-karboksy-lowy typ | Składniki użyte do wytworzenia kwasu i warunki reakcji:<br>Reagenty stosuje się w proporcji molowej 1:1, temperatura 105—125°C, czas trwania reakcji 1—3 godz. | LH  | LK  |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| A                               | 1,1,1-trójmetylopropan/bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego                                                                                                   | 400 | 209 |
| B                               | 1,1,1-trójmetylopropan/bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego/<br>proporcja molowa 1:1,2                                                                        | 328 | 227 |
| C                               | 1,1,1-trójmetylopropan, 3ETOX/bezwodnik kwasu ftalowego                                                                                                        | 258 | 116 |
| D                               | 1,1,1-trójmetylopropan/bezwodnik kwasu maleinowego                                                                                                             | 392 | 133 |
| E                               | 1,1,1-trójmetylopropan/3ETOX/bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego                                                                                             | 260 | 120 |
| F                               | 1,1,1-trójmetylopropan/bezwodnik kwasu sześciowodoroftalowego                                                                                                  | 372 | 188 |
| G                               | 1,1,1-trójmetylopropan/3ETOX/bezwodnik kwasu glutarowego                                                                                                       | 249 | 114 |
| H                               | 1,1,1-trójmetylopropan/3ETOX/bezwodnik kwasu trójmetylowego                                                                                                    | 192 | 173 |
| I                               | 1,1,1-trójmetylopropan/3ETOX/bezwodnik kwasu maleinowego                                                                                                       | 278 | 129 |
| K                               | Gliceryna/bezwodnik kwasu maleinowego                                                                                                                          | 453 | 231 |
| L                               | 1,1,1-trójmetylopropan/bezwodnik kwasu ftalowego                                                                                                               | 372 | 189 |

Tablica 3

Warunki reakcji: 2 godziny w temperaturze 100°C

| Przykład Nr | Wytworzony poliizocyjanian, typ | Użyty do reakcji poliizocyjanian |     | Kwas hydroksy-karboksylowy |     | Zawartość grup —COO (—) % wagowy | Zawartość grup NCO % wagowy | Lepkość cP (25°C) |
|-------------|---------------------------------|----------------------------------|-----|----------------------------|-----|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
|             |                                 | Ilość                            | typ | ilość                      | typ |                                  |                             |                   |
| VI          | A 6                             | 1182                             | V 1 | 18                         | E   | 0,15                             | 29,1                        | 160               |
| VII         | A 7                             | 1182                             | V 2 | 18                         | E   | 0,15                             | 30,2                        | 320               |
| VIII        | A 8                             | 1182                             | V 3 | 18                         | E   | 0,15                             | 30,2                        | 570               |
| IX          | A 9                             | 1182                             | V 4 | 18                         | E   | 0,15                             | 29,6                        | 940               |
| X           | A 10                            | 1182                             | V 5 | 18                         | E   | 0,15                             | 29,2                        | 1500              |
| XI          | A 11                            | 1182                             | V 3 | 18                         | A   | 0,16                             | 29,4                        | 680               |
| XII         | A 12                            | 1182                             | V 3 | 18                         | B   | 0,13                             | 29,7                        | 680               |
| XIII        | A 13                            | 1182                             | V 3 | 18                         | C   | 0,10                             | 30,0                        | 550               |
| XIV         | A 14                            | 1182                             | V 3 | 18                         | L   | 0,15                             | 29,8                        | 580               |
| XV          | A 15                            | 900                              | V 2 | 100                        | I   | 1,1                              | 24,4                        | 50000             |
| XVI         | A 16                            | 900                              | V 3 | 100                        | E   | 1,0                              | 24,8                        | 50000             |
| XVII        | A 17                            | 900                              | V 5 | 100                        | I   | 1,1                              | 23,2                        | 50000             |
| XVIII       | A 18                            | 800                              | V 2 | 200                        | D   | 3,1                              | 18,6                        | gęstopłynny       |
| XIX         | A 19                            | 800                              | V 2 | 200                        | F   | 2,0                              | 20,8                        | —                 |
| XX          | A 20                            | 800                              | V 2 | 200                        | H   | 1,6                              | 21,2                        | —                 |
| XXI         | A 21                            | 800                              | V 2 | 200                        | K   | 3,5                              | 18,2                        | —                 |

się następująco: do części ilości poliizocyjanianowego prepolimeru zawierającego III-rzęd. azot, wytworzonego w I etapie procesu, mieszając intensywnie, w temperaturze pokojowej, wkrapla się, w ciągu 30 minut, odpowiednią ilość siarczianu dwumetylu i po wkropleniu miesza się dalej w ciągu 30 minut. Reakcja przebiega egzotermicznie przy wzrastaniu lepkości.

Według tego sposobu wytworzono poliizocyjaniany A 23 — A 31.

W tablicy 4 wymieniono składniki użyte w poszczególnych przykładach do wytwarzania wyżej wymienionych poliizocyjanianów, jak i określono

zawartość grup NCO w poliizocyjanianach wytworzonych w I etapie procesu, a w tablicy 5 określono poliizocyjaniany A 23 — A 31 wytworzone w II etapie reakcji, jak i ilość związków użytych do wytworzenia tych poliizocyjanianów.

Przykład XXXII. Do mieszaniny złożonej z 70 części wagowych cementu (PZ 350 F według niemieckiej normy przemysłowej DIN 1164), 440 części wagowych piasku budowlanego (przemity, czysty piasek 0—3 mm) i 100 części wody dodano 51 części poliizocyjanianu i całą mieszaninę wymieszano w ciągu 3 minut.

Dla wytworzenia próbek do pomiarów właści-

Tablica 4

| Przykład Nr | Wytworzony poliizocyjanian typ | Poliizocyjanian V 3 (g) | N-metylo-dwueta-noloamina (g) | N-buty-lodwu-etanol-oamina (g) | N-metylo-bis-ok-s-propylo-amina (g) | Zawartość grup NCO w % wagowych |
|-------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| XXIII       | A 23                           | 500                     | 20                            | —                              | —                                   | 26,3                            |
| XXIV        | A 24                           | 500                     | 10                            | —                              | —                                   | 27,8                            |
| XXV         | A 25                           | 500                     | 5                             | —                              | —                                   | 28,5                            |
| XXVI        | A 26                           | 500                     | —                             | 20                             | —                                   | 26,3                            |
| XXVII       | A 27                           | 500                     | —                             | 10                             | —                                   | 28,7                            |
| XXVIII      | A 28                           | 500                     | —                             | 5                              | —                                   | 29,8                            |
| XXIX        | A 29                           | 500                     | —                             | —                              | 20                                  | 27,4                            |
| XXX         | A 30                           | 500                     | —                             | —                              | 10                                  | 28,5                            |
| XXXI        | A 31                           | 500                     | —                             | —                              | 5                                   | 29,3                            |

Tablica 5

| Przykład Nr | Wytworzony poliizocyjanian typ | Zawartość III-rzęd. azotu % wagowy | Lepkość w cP/25° | Ilość użyta do czwartorzędowania (g) | Siarczan dwumetylu (g) |
|-------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------|
| XXIII       | A 23                           | 0,41                               | 4100             | 250                                  | 8                      |
| XXIV        | A 24                           | 0,33                               | 1600             | 250                                  | 4                      |
| XXV         | A 25                           | 0,18                               | 800              | 250                                  | 2                      |
| XXVI        | A 26                           | 0,36                               | 2000             | 250                                  | 8                      |
| XXVII       | A 27                           | 0,17                               | 700              | 250                                  | 4                      |
| XXVIII      | A 28                           | 0,14                               | 450              | 250                                  | 2                      |
| XXIX        | A 29                           | 0,33                               | 1800             | 250                                  | 8                      |
| XXX         | A 30                           | 0,24                               | 1200             | 250                                  | 4                      |
| XXXI        | A 31                           | 0,17                               | 420              | 250                                  | 2                      |

wości mechanicznych części masy wypełniono formy o wymiarach 4×4×16 (cm). Pozostałą część masy powleczone powierzchnię warstwą o grubości 20 mm. Masa po upływie 5 minut zaczęła się zestalać, tak, że próbki do pomiarów mechanicznych o uformowanych konturach można było wyjąć z formy po upływie 10 minut, a masa naniesiona w postaci warstwy o grubości 20 mm wykazywała odpowiednie zestalenie po upływie 3 godzin.

Otrzymana kompozycja jest betonem polimocznikowym o grupach jonowych, wykazującym następujące właściwości po upływie 6 miesięcy:

ciężar nasypowy: 1,97 g/cm<sup>3</sup>

wytrzymałość na ściskanie: 142 Kp/cm<sup>2</sup>

wytrzymałość na zginanie: 29,6 Kp/cm<sup>2</sup>.

Przykłady XXXIII—LXXXI. Masę wytwarzano według sposobu podanego w przykładzie XXXI, z tym, że użyte składniki jak i ich ilości w produktach wagowych podano, dla każdego przykładu w tablicy VI, gdzie oznaczenie  $t_m$ , oznacza czas mieszania całej mieszaniny,  $t_v$  oznacza czas zestalenia, tj. okres czasu upływający od nałożenia masy, aż do rozpoczęcia się procesu zestalenia,  $t_z$  oznacza czas uformowania, tj. okres czasu od

wypełnienia masą formy do uzyskania próbki o uformowanych kształtach,

$t_B$  oznacza okres czasu potrzebny do uzyskania użytkowej powłoki, tj. okres czasu od rozsmarowania masy w warstwie o grubości 20 mm aż do jej użytkowego zestalenia,

Badane właściwości próbek o wymiarach 4 cm×4 cm×16 cm określono po upływie 6-miesięcznego magazynowania.

Wytworzone w tych przykładach kompozycje należy określić jako betony polimocznikowe lub betony polimocznikowouretanowe o grupach jonowych. Betony te w zależności od receptury mogą mieć strukturę ścisłą lub porowatą. Poniżej objaśniono dalsze, stosowane w tablicy 6 skróty:

Cement: Z 1: Cement portlandzki, PZ 350 F

Z 1: cement szybkowiązący, cement topiony, cement glinowy (Fondur Lafarge)

Środki dodatkowe:

a) poliole: P 1: gliceryna

P 2: polieter o hydroksylowych grupach wytworzonych na podstawie z: trójmetylopropanu; 1,2-propylenoglikolu, tlenku etylenu i tlenku propylenu, średnia funkcjonalność 2,78; średni ciężar cząsteczkowy 3200.

P 3: polieter zawierający grupy hydroksylowe, wy-

Tablica 6

| Przykład<br>Nr | Cement |                | Piasek |                | Woda<br>części<br>wag. | Polizocyjanian |                | Środek dodatkowy |                |     | Konsystencja<br>Uwagi                |
|----------------|--------|----------------|--------|----------------|------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|-----|--------------------------------------|
|                | typ    | części<br>wag. | typ    | części<br>wag. |                        | typ            | części<br>wag. | typ              | części<br>wag. | typ |                                      |
| XXXIII         | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 3            | 51             | —                | —              | —   | odpowiedni do<br>nanoszenia szpachlą |
| XXXIV          | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 4            | 51             | —                | —              | —   | dający się wygładzić                 |
| XXXV           | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 30                     | A 5            | 25,5           | —                | —              | —   | —                                    |
| XXXVI          | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | —                      | A 6            | 51             | —                | —              | —   | —                                    |
| XXXVII         | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | —                      | A 5            | 51             | —                | —              | —   | —                                    |
| XXXVIII        | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 30                     | A 5            | 51             | P 1              | 9              | —   | —                                    |
| XXXIX          | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 30                     | A 5            | 51             | P 1              | 7,6            | —   | —                                    |
| XL             | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 30                     | A 5            | 51             | P 1              | 6,1            | —   | —                                    |
| XLI            | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 30                     | A 5            | 51             | P 1              | 5              | —   | —                                    |
| XLII           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 120            | P 1              | 10             | —   | —                                    |
| XLIII          | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 15           | 96             | P 1              | 30             | —   | —                                    |
| XLIV           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 60                     | A 7            | 10             | P 1              | 30             | P 2 | —                                    |
| XLV            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 96             | P 3              | 30             | —   | —                                    |
| XLVI           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 96             | P 2              | 30             | —   | —                                    |
| XLVII          | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 10           | 96             | P 3              | 30             | —   | —                                    |
| XLVIII         | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 16           | 63             | P 3              | 30             | —   | —                                    |
| XLIX           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 17           | 63             | P 2              | 30             | —   | —                                    |
| L              | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 31             | P 3              | 30             | —   | —                                    |
| LI             | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 31             | P 2              | 30             | —   | —                                    |
| LII            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 13           | 63             | P 2              | 30             | —   | —                                    |
| LIII           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 3            | 63             | P 2              | 30             | —   | —                                    |
| LIV            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 110                    | A 9            | 63             | P 3              | 30             | —   | —                                    |
| LV             | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 6            | 63             | P 2              | 30             | P 4 | —                                    |
| LVI            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 6            | 32             | P 2              | 30             | P 4 | —                                    |
| LVII           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 6            | 6              | P 2              | 30             | P 4 | —                                    |
| LVIII          | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 7            | 63             | —                | —              | —   | —                                    |
| LIX            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 7            | 32             | —                | —              | —   | —                                    |
| LX             | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 7            | 6              | —                | —              | —   | —                                    |
| LXI            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 8            | 63             | P 2              | 30             | P 4 | —                                    |
| LXII           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 12           | 31             | P 2              | 30             | P 4 | —                                    |

Tablica 6 c.d. Właściwości po 6-miesięcznym magazynowaniu w temperaturze pokojowej

| Przykład<br>Nr | t <sub>M</sub><br>Minuty | t <sub>V</sub> | t <sub>E</sub> | t <sub>B</sub> | Struktura | Ciężar<br>nasytowy<br>g/cm <sup>3</sup> | Odporność<br>na<br>ściskanie<br>kp/cm <sup>2</sup> | Odporność<br>na<br>zginanie<br>kp/cm <sup>2</sup> |
|----------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| XXXIII         | 3                        | 5 minut        | 15 minut       | 3 godz.        | zwarta    | 2,12                                    | 295                                                | 69,2                                              |
| XXXIV          | 3                        | 4 min.         | 10 min.        | 2 godz.        | —,—       | 2,11                                    | 330                                                | 87,2                                              |
| XXXV           | 3                        | 10 min.        | 20 min.        | 4 godz.        | —,—       | 1,98                                    | 140                                                | 32,4                                              |
| XXXVI          | 3                        | 24 godz.       | 48 godz.       | 7 dni          | —,—       | 2,11                                    | 355                                                | 195,6                                             |
| XXXVII         | 3                        | 14 godz.       | 32 godz.       | 5 dni          | —,—       | 2,03                                    | 437                                                | 77,8                                              |
| XXXVIII        | 3                        | 3 min.         | 5 min.         | 1 godz.        | —,—       | 2,09                                    | 465                                                | 84,0                                              |
| XXXIX          | 3                        | 5 min.         | 8 min.         | 1 godz.        | —,—       | 2,10                                    | 473                                                | 16,4                                              |
| XL             | 3                        | 5 min.         | 10 min.        | 1,5 godz.      | —,—       | 2,14                                    | 497                                                | 90,2                                              |
| XLI            | 3                        | 5 min.         | 15 min.        | 2 godz.        | —,—       | 1,98                                    | 295                                                | 54,0                                              |
| XLII           | 3                        | 45 min.        | 1 godz.        | 2 godz.        | —,—       | 1,87                                    | 553                                                | 112,6                                             |
| XLIII          | 3                        | 30 min.        | 50 min.        | 2 godz.        | —,—       | 1,88                                    | 333                                                | 70,4                                              |
| XLIV           | 3                        | 40 min.        | 1 godz.        | 4 godz.        | —,—       | 1,89                                    | 68                                                 | 19,8                                              |
| XLV            | 3                        | 10 min.        | 20 min.        | 2 godz.        | —,—       | 1,84                                    | 438                                                | 149,8                                             |
| XLVI           | 3                        | 25 min.        | 45 min.        | 3 godz.        | —,—       | 1,83                                    | 451                                                | 166,1                                             |
| XLVII          | 3                        | 10 min.        | 20 min.        | 2 godz.        | —,—       | 1,84                                    | 443                                                | 136,2                                             |
| XLVIII         | 3                        | 5 min.         | 10 min.        | 30 min.        | zwarta    | 1,98                                    | 592                                                | 167,3                                             |
| XLIX           | 3                        | 5 min.         | 10 min.        | 30 min.        | —,—       | 1,97                                    | 475                                                | 132,9                                             |
| L              | 3                        | 8 min.         | 15 min.        | 1 godz.        | —,—       | 2,00                                    | 218                                                | 39,3                                              |
| LI             | 3                        | 8 min.         | 15 min.        | 1 godz.        | —,—       | 1,94                                    | 150                                                | 20,1                                              |
| LII            | 3                        | 30 min.        | 1 godz.        | 24 godz.       | —,—       | 2,10                                    | 315                                                | 68,6                                              |
| LIII           | 3                        | 25 min.        | 1 godz.        | 24 godz.       | —,—       | 2,04                                    | 225                                                | 8,4                                               |
| LIV            | 3                        | 3 min.         | 1 godz.        | 24 godz.       | —,—       | 1,87                                    | 143                                                | 12,4                                              |
| LV             | 3                        | 3 min.         | 10 min.        | 2 godz.        | —,—       | 1,74                                    | 99                                                 | 29,0                                              |
| LVI            | 3                        | 5 min.         | 15 min.        | 3 godz.        | —,—       | 1,77                                    | 26                                                 | 11,2                                              |
| LVII           | 3                        | 30 min.        | 2 godz.        | 24 godz.       | —,—       | 1,86                                    | 105                                                | 36,7                                              |
| LVIII          | 3                        | 1 min.         | 5 min.         | 1 godz.        | —,—       | 1,85                                    | 114                                                | 29,9                                              |
| LIX            | 3                        | 15 min.        | 30 min.        | 3 godz.        | —,—       | 1,90                                    | 10                                                 | 4,7                                               |
| LX             | 3                        | 30 min.        | 3 godz.        | 24 godz.       | —,—       | 1,93                                    | 38                                                 | 16,8                                              |
| LXI            | 3                        | 15 min.        | 1 godz.        | 12 godz.       | —,—       | żadna                                   |                                                    |                                                   |
| LXII           | 3                        | 30 min.        | 5 godz.        | 24 godz.       | —,—       | dobra                                   |                                                    |                                                   |

Tablica 6 c.d.

| Przykład<br>Nr | Cement |                | Piasek |                | Woda<br>części<br>wag. | Polizacyjanian |                | Środek dodatkowy |                |                | Konsystencja<br>Uwagi                  |
|----------------|--------|----------------|--------|----------------|------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------------------------------|
|                | typ    | części<br>wag. | typ    | części<br>wag. |                        | typ            | części<br>wag. | typ              | części<br>wag. | części<br>wag. |                                        |
| LXIII          | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 13           | 6              | P 2              | 30             | P 4            | dający się odlewać                     |
| LXIV           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 120                    | A 14           | 63             | P 2              | 30             | P 4            | —, —                                   |
| LXV            | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 60             | —                | —              | H 1            | ubijalny                               |
| LXVI           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 60             | —                | —              | H 2            | —, —                                   |
| LXVII          | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 60             | —                | —              | H 2            | —, —                                   |
| LXVIII         | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 60             | —                | —              | H 1            | —, —                                   |
| LXIX           | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 5            | 60             | —                | —              | H 1            | dający się odlewać                     |
| LXX            | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | —              | —              | —                | —              | —              | —, —                                   |
| LXXI           | Z 2    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 5            | 51             | —                | —              | H 2            | —, —                                   |
| LXXII          | Z 2    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 17           | 51             | —                | —              | H 2            | —, —                                   |
| LXXIII         | Z 2    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 22           | 51             | —                | —              | —              | —, —                                   |
| LXXIV          | Z 2    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 25           | 51             | —                | —              | H 2            | odpowiedni do na-<br>noszenia szpachlą |
| LXXV           | Z 2    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | A 28           | 51             | —                | —              | —              | dający się odlewać                     |
| LXXVI          | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 24           | 60             | P 2              | 30             | —              | —, —                                   |
| LXXVII         | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 27           | 60             | —                | —              | —              | —, —                                   |
| LXXVIII        | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 31           | 60             | P 2              | 30             | P 4            | dający się odlewać<br>spieniający się  |
| LXXIX          | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 28           | 60             | P 3              | 30             | P 4            | —, —                                   |
| LXXX           | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 300          | 60             | P 2              | 10             | —              | dobrze rozprosza-<br>dalny             |
| LXXXI          | Z 2    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | A 30           | 60             | P 3              | 5              | —              | —, —                                   |
| O              | Z 1    | 70             | S 1    | 440            | 100                    | —              | —              | —                | —              | —              | —, —                                   |
| O              | Z 1    | 300            | S 1    | 300            | 100                    | —              | —              | —                | —              | —              | —, —                                   |

Tablica 6 c.d.

| Przykład<br>Nr | $t_M$<br>Minuty | $t_V$   | $t_E$    | $t_B$    | Struktura | Właściwości po 6-miesięcznym magazynowaniu<br>w temperaturze pokojowej |                                                 |                                                |
|----------------|-----------------|---------|----------|----------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                |                 |         |          |          |           | ciężar<br>nasypany<br>g/cm <sup>3</sup>                                | odporność<br>na ściskanie<br>kp/cm <sup>2</sup> | odporność<br>na zginanie<br>kp/cm <sup>2</sup> |
| LXIII          | 3               | 1 godz. | 10 godz. | 2 dni    | zwarta    | trwała                                                                 |                                                 |                                                |
| LXIV           | 3               | 3 min.  | 10 min.  | 2 godz.  | —,—       | 1,77                                                                   | 63                                              | 24,6                                           |
| LXV            | 3               | 3 min.  | 8 min.   | 2 godz.  | —,—       | 1,76                                                                   | 161                                             | 28,1                                           |
| LXVI           | 3               | 5 min.  | 30 min.  | 4 godz.  | —,—       | 1,90                                                                   | 306                                             | 52,7                                           |
| LXVII          | 3               | 3 min.  | 10 min.  | 3 godz.  | —,—       | 1,99                                                                   | 413                                             | 59,7                                           |
| LXVIII         | 3               | 10 min. | 30 min.  | 5 godz.  | —,—       | 1,94                                                                   | 334                                             | 62,0                                           |
| LXIX           | 3               | 5 min.  | 20 min.  | 3 godz.  | —,—       | 1,87                                                                   | 153                                             | 49,1                                           |
| LXX            | 3               | 60 min. | 5 min.   | 23 godz. | —,—       | 1,86                                                                   | 169                                             | 4,2                                            |
| LXXI           | 3               | 3 min.  | 10 min.  | 2 godz.  | —,—       | 1,87                                                                   | 183                                             | 15,9                                           |
| LXXII          | 3               | 10 min. | 30 min.  | 4 godz.  | —,—       | 1,80                                                                   | 206                                             | 25,0                                           |
| LXXIII         | 3               | 5 min.  | 10 min.  | 2 godz.  | porowata  | nie<br>mierzone                                                        |                                                 |                                                |
| LXXIV          | 3               | 15 min. | 2 godz.  | 8 godz.  | zwarta    | 1,88                                                                   | 78                                              | 21,1                                           |
| LXXV           | 3               | 10 min. | 2 godz.  | 6 godz.  | —,—       | 1,90                                                                   | 109                                             | 26,9                                           |
| LXXVI          | 3               | 2 min.  | 5 min.   | 10 min.  | porowata  | nie<br>mierzone                                                        |                                                 |                                                |
| LXXVIII        | 3               | 5 min.  | 20 min.  | 12 godz. | porowata  | nie<br>mierzone                                                        |                                                 |                                                |
| LXXIX          | 3               | 5 min.  | 20 min.  | 12 godz. | —,—       | —,—                                                                    |                                                 |                                                |
| LXXX           | 3               | 3 min.  | 15 min.  | 4 godz.  | zwarta    | 1,83                                                                   | 92                                              | 29,3                                           |
| LXXXI          | 3               | 5 min.  | 20 min.  | 6 godz.  | —,—       |                                                                        |                                                 |                                                |
| O              | 3               | 1 godz. | 6 godz.  | 24 godz. | —,—       | 1,84                                                                   | 71                                              | 29,4                                           |
| O              | 3               | 1 godz. | 6 godz.  | 29 godz. | —,—       | 1,93                                                                   | 145                                             | 55,0                                           |

tworzony na podstawie takiej, jak wyżej objaśniony P2, średnia funkcjonalność 2,78; średni ciężar cząsteczkowy 3700.

P 4: monoalkohol tlenku polietylenu wytworzony w reakcji rozpoczętej na n-butanolu o ciężarze cząsteczkowym 1145.

b) upłynniacze masy cementowej

H 1: kondensat ketonowo-formaldehadowy modyfikowany grupami sulfonowymi, o ciężarze cząsteczkowym 6000,

H 2: modyfikowany grupami sulfonowymi rozpuszczalny w wodzie kondensat melaminowo-formaldehadowy, znany jako melment.

Piasek: S 1: piasek budowlany, przemity czysty piasek (0–3 mm).

Przykład LXXXII. W celu wykazania hydrofobowego efektu, wywołanego zastosowaniem poliizocyjanianów zawierających grupy jonowe przy wytwarzaniu betonów, wytworzono dwie kształtki betonowe, według sposobu podanego w przykładzie I, o wymiarach 4 cm × 4 cm × 16 cm, stosując dwa następujące zestawy o składzie:

A.

70 części wagowych cementu PZ 350 F  
440 —,— —,— piasku budowlanego (jak w przykładzie I)  
100 —,— —,— wody

B.

70 części wagowych cementu PZ 350 F  
440 —,— —,— piasku budowlanego (jak w przykładzie XXXI)  
100 —,— —,— wody  
51 —,— —,— poliizocyjanianu A 5.

Uformowane betony utwardzono w temperaturze pokojowej w ciągu 7 dni, a następnie umieszczono je pod wodą, w temperaturze pokojowej i w ciągu 8 dni oznaczano ilość wchłoniętej przez betony wody, w gramach.

Uzyskane wyniki podano niżej:

| Próbka     | A                           | B                           |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Czas       | ilość wchłoniętej wody<br>g | ilość wchłoniętej wody<br>g |
| 3 godziny  | 31,9                        | 6,9                         |
| 5 godzin   | 32,0                        | 7,4                         |
| 24 godziny | 33,2                        | 8,3                         |
| 48 godzin  | 34,4                        | 10,5                        |
| 72 godziny | 34,8                        | 12,8                        |
| 8 dni      | 35,6                        | 19,6                        |

Przedstawione wyniki wskazują, że przez wprowadzenie do zestawu poliizocyjanianu A 5 uzyskuje się hydrofobowe materiały betonowe.

Przykład LXXXIII. 10 g poliizocyjanianu A 5 zemulgowano w wodzie przy pomocy szybkoobrotowego mieszadła, po czym wytworzoną emulsję natychmiast naniesiono na 30 g włókien szklanych (o 6 mm długości cięty szklany jedwab). Mieszaninę uformowano w małej formie o wysokości 1 cm, po czym nadmiar wody odcisnięto i wilgotny materiał wysuszono w temperaturze 120°C w

ciągu 4 godzin. Otrzymano stały, uformowany w postać płytki materiał z włókien szklanych i żywicy polimocznikowej charakteryzujących się niepalnością i wybitną przydatnością dla izolacji.

Przykład LXXXIV. 35 g włókien azbestowych (Canda, asbest 2 mn) rozmieszano z 200 g wody i wytworzoną zawiesinę zmieszano z 5 g poliizocyjanianu A 24. Otrzymano masę dającą się rozprowadzać szpachlą. Masa ta jest szczególnie odpowiednia do uszczelniania zagłębień, w których włożone są przewody (kable), ponieważ wykazuje wysoką ognioodporność i może być łatwo usunięta w przypadku kładzenia nowych kabli.

Kompozycję wytworzoną z włókien azbestowych i polimocznika, utrzymaną w temperaturze pokojowej, można uformować do odpowiedniego kształtu jeszcze po upływie kilku godzin, a po wysuszeniu w temperaturze 120°C, w ciągu 8 godzin, wykazuje on gęstość nasypową (gęstość odniesioną do objętości całkowitej) 0,2 g/cm<sup>3</sup>, przy czym charakteryzuje się tylko znikomą wytrzymałością mechaniczną.

Przykład LXXXV. W 150 g wody rozmieszano kolejno: 200 g cementu portlandzkiego PZ 350 F i 10 g poliizocyjanianu A 5. Do ciekłej mieszaniny wprowadzono 30 g włókien szklanych, jak w przykładzie LXXXIII i mieszaninę przeniesiono do małej formy o wysokości około 2 cm. Po dwudniowym suszeniu w temperaturze pokojowej otrzymano środek łączący w postaci skalisto twardego połączenia cementu, włókna szklanego i poliizocyjanianu. Jest oczywiste, że czas utwardzania można znacznie skrócić przez suszenie w podwyższonej temperaturze i np. dla temperatury 120°C utwardzenie trwa tylko 4 godziny.

Przykład LXXXVI. 120 g poliizocyjanianu A 55 i 100 g polioliu (trójalkoholopolipropylenotlenek wytworzony w reakcji zapoczątkowanej trójmetylopropanem, o średnim ciężarze cząsteczkowym 450) zmieszano dokładnie w ciągu 1 minuty, po czym do ciekłej masy wprowadzono 100 g subtelnie rozdrobnionych wiórów drzewnych, zawierających 8% wagowych wody i mieszaninę dokładnie zmieszano w ciągu 1 minuty.

Otrzymano mieszaninę dającą się rozsmarowywać szpachlą. Mieszanina przełożona do formy, po upływie kilku minut zaczęła się samorzutnie zagrzewać i spieniać ulegając utwardzeniu po upływie 2 godzin. Otrzymaną kompozycję w postaci twardego porowatej masy złożonej z wiórów drzewnych, uretanu i mocznika, o ciężarze nasypowym 94 kg/m<sup>3</sup>, wytrzymałości na ściskanie 1,6 kp/cm<sup>2</sup>.

Jeśli proces spieniania i utwardzania prowadzi się w temperaturze 120°C, wówczas otrzymuje się kompozycję o jeszcze bardziej obniżonym ciężarze nasypowym, a mianowicie 59 kg/cm<sup>3</sup>.

Przykład LXXXVII. Według sposobu opisanego w przykładzie LXXXVI wytworzono kompozycję ze 100 g poliizocyjanianu A 22, 50 g polioliu, jak w przykładzie LXXXVI, jak i 70 g subtelnie rozdrobnionych wiórków drzewnych, zawierających 8% wagowych wody. Proces spieniania rozpoczął się bezpośrednio po zmieszaniu składników i po upływie 5 minut uległ zakończeniu.

Otrzymano twardą piankową kompozycję z wiór-

ków drzewnych o ciężarze nasypowym 40 kg/cm<sup>3</sup>.

Przykład LXXXVIII. 50 g poliizocyjanianu i 50 g polioliu, jak w przykładzie LXXXVI, zmieszano dokładnie w ciągu 30 sekund, a następnie dodano wiórków drzewnych jak w przykładzie LXXXVI i dokładnie zmieszano w ciągu 3 minut. Otrzymaną masę rozprowadzono tak, aby uzyskać warstwę o grubości 2 cm. Po upływie 24 godzin masa zakrzepła tworząc materiał skalisto twardy, pozbawiony porów, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

Przykład LXXXIX. 100 g poliizocyjanianu A 5 oraz 20 g polioliu, jak w przykładzie LXXXVI oraz 20 g wody zmieszano w ciągu 1 minuty. Po uzyskaniu mieszaniny dodano 13 g kłaczek tworzywa piankowego (o ciężarze nasypowym 25 kg/m<sup>3</sup> i średnim przekroju kłaczek 5–10 mm) i po wymieszaniu przeniesiono masę do formy, a następnie sprasowano do 75% pierwotnej objętości. Mieszanina przy wzroście temperatury ulegała utwardzeniu w ciągu 10 minut.

Otrzymaną twardą, stosunkowo jednolitą, piankową kompozycję o ciężarze nasypowym 178 kg/m<sup>3</sup> i odporności na ściskanie 6,7 kp/cm<sup>2</sup>.

Przykład LX. W ciągu 15 sekund intensywnie mieszano następujące dwa składniki o niżej podanym składzie:

| Składnik I                  | Składnik II                             |
|-----------------------------|-----------------------------------------|
| 150 g poliizocyjanianu A 5  | 200 g 45% zawiesiny wodorotlenku wapnia |
| 25 g trójchlorofluorometanu | w wodzie 3 g trójetyloaminy             |

Po upływie 25 sekund intensywnego mieszania, mieszanina zaczęła się spieniać, a po upływie 5 minut stwardniała. Otrzymano twardy materiał piankowy o otwartych porach subtelnych rozmiarów charakteryzujący się ciężarem nasypowym 360 kg/m<sup>3</sup> i wysoką odpornością na ściskanie.

Otrzymuje się podobne rezultaty, jeśli składnik zawierający poliizocyjanian zmiesza się z 50 g

cementu przed połączeniem obu wyżej podanych składników.

#### Zastrzeżenia patentowe

5 1. Kompozycja na bazie izocyjanianów, stanowiąca materiał konstrukcyjny i łączący, składająca się z organicznego poliizocyjanianu, materiału nieorganicznego i/lub organicznego uformowanego w postać cząsteczek i/lub włókien o średnicy 1 μ do 100 mm jak również innych środków pomocniczych i/lub substancji dodatkowych, **znamienna tym**, że jako organiczny poliizocyjanian zawiera modyfikowany, organiczny poliizocyjanian mający 2–200 milirównoważników grup jonów na 100 g 10 do 100 mm jak również innych środków pomocniczych i/lub substancji dodatkowych, **znamienna tym**, że jako organiczny poliizocyjanian zawiera modyfikowany, organiczny poliizocyjanian mający 2–200 milirównoważników grup jonów na 100 g 15 związku i przy tym stosunek wagowy modyfikowanego poliizocyjanianu do materiału uformowanego w postać cząstek i/lub włókien wynosi 1:99 do 90:10.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera poliizocyjanian stanowiący produkt fosgenowania kondensatu aniliny z formaldehydem, zawierający grupy jonowe.

3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że przy wytwarzaniu jej połączeń stosuje się 25 związki pomocnicze zawierające co najmniej jeden atom wodoru reaktywny wobec grup izocyjanianowych.

4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako związek z reaktywnym atomem wodoru 30 wobec grup izocyjanianowych zawiera wodę.

5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako środki pomocnicze zawiera aktywatory i emulgatory.

6. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako materiał nieorganiczny i/lub organiczny 35 zawiera wodną zawiesinę hydraulicznych materiałów wiążących i środków porotwórczych.

7. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako materiał nieorganiczny zawiera zawiesinę wodorotlenku wapnia.