



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.09.74 (P. 174046)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1978

MKP C08g 22/08

Int. Cl.²
C08G 18/32

Twórcy wynalazku: Zbigniew K. Brzozowski, Jędrzej Kielkiewicz, Bogusław Góraj, Andrzej Kamiński

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych termo- i chemoodpornych tworzyw poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych termo- i chemoodpornych tworzyw poliuretanowych, ewentualnie w postaci pianek, mających zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne wykorzystywane w środkach transportu, budownictwie i przemyśle elektromaszynowym.

W znanych sposobach wytwarzania chemoodpornych tworzyw poliuretanowych o dobrych właściwościach mechanicznych jako składniki donorowe protonowe stosuje się poliesterele, zwłaszcza rozgałęzione. Do niektórych typów tworzyw poliuretanowych stosuje się nienasycone poliestry, np. maleinian propylu lub maleiniany hydroksyalkilakrylanów, znane z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 404 106 i 3 404 107.

Niekiedy stosuje się poliestry będące produktami reakcji aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i wyższych kwasów tłuszczowych z adduktem tlenu etylenu i polialkoholu zawierającego co najmniej trzy grupy hydroksylowe, opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 399 154.

Stosowanie pochodnych kwasu oleinowego w postaci estru z monoalkanolaminą, opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 1 278 701 pozwala na otrzymanie tworzyw o wysokiej udułności. Dobrą odpornością chemiczną i termiczną odznaczają się tworzywa poliuretanowe, szczególnie w postaci pianek, otrzymane w oparciu o oligomer poli(1,6-heksylo)-fosfonianu z toluilenoizocyjanianem,

2

opisane przez G. Borisowa w Polimerach 15, 388, 1970. Jednakże, niezależnie od funkcyjności stosowanych składników, otrzymane w ten sposób polimery mają stosunkowo małą odporność chemiczną i termiczną. Właściwości te ulegają nieznacznej poprawie w wyniku wprowadzenia do struktury polimru atomów azotu, fosforu, chlorowca lub odpowiednik wypełniaczy.

Znany jest również sposób otrzymywania samogasnących tworzyw poliuretanowych w oparciu o czterofunkcyjne poliole będące pochodnymi chlorobisfenoli, np. 2,2-bis(-4-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny. Takie poliole są cieczami o bardzo wysokiej lepkości lub są ciałami stałymi, co w znacznym stopniu stwarza trudności technologiczne.

Okazało się, że można wytworzyć w dogodny sposób tworzywa poliuretanowe o wysokiej odporności termicznej i chemicznej przez reakcję poliaddycji polioli z dwu- lub wieloizocyjanianami, ewentualnie wobec katalizatorów, środków spieniających i rozpuszczalników, stosując jako poliole związki o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy lub antracenowy, ewentualnie jedno lub wielokrotnie podstawiony atomem chlorowca, rodnikiem alkilowym, arylowym lub alilowym, Z oznacza atom tlenu, grupę SO_2 lub dwuwartościowy rodnik o wzorze $-\text{CRR}_1-$, w którym R i R_1 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom

wodoru lub rodnik alkilowy, m oznacza zero lub 1, a n oznacza zero lub liczbę całkowitą 1—10, względnie ich mieszaniny ze znanymi niskolepkimi poliestrolami lub polieterolami.

Poliole stosowane w sposobie według wynalazku są związkami wielofunkcyjnymi o najmniej czterech grupach hydroksylowych w cząsteczce zdolnych do reakcji z grupami -NCO izocyjanianów. Otrzymane w ten sposób poliuretany posiadają gęsto usieciowaną strukturę, co zapewnia im szczególnie wysoką odporność chemiczną i termiczną. Cztero- lub więcej funkcyjne poliole otrzymuje się korzystnie w wyniku katalitycznej hydrolizy odpowiednich żywic epoksydowych, co prowadzi do otrzymania mieszaniny polioli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, różniących się jedynie wartością n. Jest to szczególnie korzystne, gdyż w tym przypadku nie jest wymagane wyodrębnienie poszczególnych frakcji żywic epoksydowych, o tej samej wartości n.

Szczególnie korzystne jest stosowanie polioli otrzymanych w wyniku hydrolizy niskocząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej. Tworzy się wówczas mieszanina związków wielohydroksylowych o wzorze przedstawionym na rysunku, której głównym składnikiem jest 2,2-bis [4-(β,γ -dwi-hydroksypropylo)-fenylo]-propan.

W przypadku hydrolizy innych żywic epoksydowych otrzymuje się mieszaninę polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, której głównym składnikiem jest 2,2-bis [4-(β,γ -dwi-hydroksypropylo)-3,5-dwuchlorofenylo]-1,1-dwuchloroetylen lub 2,2-bis 4-(β,γ -dwi-hydroksypropylo)-fenylo]-1,1,1-trójkloroetan.

Otrzymane w ten sposób poliole lub mieszaniny tych polioli ze znanymi, niskolepkimi poliestrolami lub polieterolami poddaje się reakcji z odpowiednimi izocyjanianami, co w efekcie pozwala na otrzymanie tworzyw poliuretanowych o pożądanych własnościach.

Wykonane sposobem według wynalazku pianki poliuretanowe dzięki ich dobrej odporności chemicznej można pokrywać jedno- lub dwustronnie laminatami poliestrowymi, otrzymując wysokowytrzymałe tworzywa warstwowe typu sandwich.

Szczególnie cenna jest tu możliwość wykonania tworzyw warstwową metodą „in situ”, dzięki bardzo dobrej odporności pianek na działanie styrenu stosowanego w procesie laminowania.

Ze względów technologicznych korzystne jest mieszanie wielofunkcyjnych polioli ze znanymi niskolepkimi polirolami lub rozcieńczenie ich znanymi rozpuszczalnikami jeszcze przed reakcją sieciowania z izocyjanianami. Jako znane niskolepkie poliole stosuje się poliestrole, np. otrzymane z kwasów adypinowego, ftalowego lub innych glikolu etylenowego, propylenowego lub dwuetylenowego oraz trioli takich jak gliceryny, heksanotriolu lub trójmetylopropanu; lub polieterole np. otrzymane w reakcji poliaddycji trioli takich jak gliceryna lub heksanotriol z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 8 g wielofunkcyjnego polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku katalitycznej hydrolizy niskocząsteczkowej żywicy dianowej epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5 miesza się w temperaturze 65—75°C z 20 g polieterolu o nazwie handlowej Desmophen 5900 prod. firmy Bayer, RFN i katalizatorami reakcji trójetylenodwuaminą i trójetanoloaminą w ilościach odpowiednio 0,1 g i 1,5 g. Po uzyskaniu jednorodnej konsystencji i ochłodzeniu otrzymanej mieszaniny dodaje się 0,5 g wody, jako środka spieniającego. Całość miesza się w ciągu 10—15 minut, a następnie dodaje 27,6 g dwuizocyjanianu 4,4'-dwufenylometanu o nazwie handlowej Desmodur 44 P 90 prod. firmy Bayer. W czasie intensywnego mieszania tworzy się pianka, która sztywnieje po kilkudziesięciu minutach.

Otrzymane tworzywo posiada wytrzymałość na ściskanie 3,6 kG/cm² przy 10%-owym odkształceniu i 5,2 kG/cm² przy 50%-owym odkształceniu. Gęstość pozorną pianki wynosi 96 kG/m³. Cechuje ją pełna odporność na działanie styrenu obserwowana podczas laminowania jej kompozycjami poliestrowymi utwardzanymi styrenem.

Przykład II. 8 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku katalitycznej hydrolizy żywicy otrzymanej z bromowanego dianu i epichlorohydryny o nazwie handlowej Beckopox 37-200 prod. firmy Reichholdt Albert Chemii (RFN) miesza się w temperaturze 55—60°C z 15 g polieterolu będącego produktem poliaddycji gliceryny z heksanotriolu o nazwie handlowej Bybolet 33. Do ujednoludnionej i ochłodzonej do temperatury 15°C mieszaniny wprowadza się freon, jako środek spieniający, a następnie dwuizocyjanian 4,4'-dwufenylometanu o nazwie handlowej Izocyn PP 90 prod. Zachem w Bydgoszczy w ilości 17 g. Spienienie prowadzi się w zamkniętej formie, otrzymując sztywną piankę o następujących parametrach: gęstość pozorną 160 kG/m³, wytrzymałość na ściskanie 11 kG/cm² przy 10%-owym odkształceniu i 16,4 kG/cm² przy 50%-owym odkształceniu. Wykonana pianka wykazuje dobrą odporność chemiczną i dzięki obecności bromu ma cechy tworzywa samogasnącego.

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II stosując 11 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku katalitycznej hydrolizy żywicy epoksydowej opartej o bis(2-hydroksy)1-naftyl. Uzyskana pianka charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II stosując 11,8 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku hydrolizy żywicy epoksydowej naftaleno-owej opartej o 6-bromo-2-naftol. Uzyskane tworzywo poliuretanowe oprócz wysokiej odporności termicznej wykazują własności samogasnące.

Przykład V. 10 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku hydrolizy niskocząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Araldit F prod. firmy Ciba-Geigy rozpuszcza się w temperaturze 50—70°C w 10 g poliesterolu nasyconego otrzyma-

nego w wyniku kondensacji glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu z kwasem adypinowym o nazwie handlowej Poles 50/23 wraz z katalizatorami reakcji sieciowania. Po ochłodzeniu do temperatury 15–17°C do mieszaniny wprowadza się freon jako środek spieniający, a następnie izocyjanian będący mieszaniną izomerów dwuizocyjanianu toluilenu 2,4 i 2,6 o nazwie handlowej Suprasec w ilości 22 g. Spienione w zamkniętej formie tworzywo porowate ma gęstość pozorną 200 kG/cm² i wytrzymałość na ściskanie 11,8 kG/cm² przy 10%-owym odkształceniu.

Przykład VI. Postępuje się identycznie jak w przykładzie V, z tym, że do mieszaniny polioli z katalizatorem wprowadza się dodatkowo 2 g toluenu w celu obniżenia lepkości kompozycji.

Przykład VII. Postępuje się identycznie jak w przykładzie V, stosując 8,5 g 2,2-bis-[4-(β,γ-dwuhydroksypropylo)fenylo]propanu otrzymanego w wyniku hydrolizy katalizacyjnej eteru dwuglicydowego dianu. Bardzo niska lepkość uzyskanego produktu umożliwia wypełnienie powstającą pianką skomplikowanych kształtów.

Przykład VIII. 6,5 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku hydrolizy żywicy epoksydowej wytworzonej w reakcji bis(4-hydroksyfenylo)sulfonu z epichlorohydryną miesza się w temperaturze 60–75°C z 8 g polieterolu będącego produktem poliaddycji gliceryny i heksanotriolu o nazwie handlowej By-polet 33 wraz z odpowiednimi katalizatorami. Do ujednolodnionej kompozycji wprowadza się 0,4 g wody i 24,3 g dwuizocyjanianu 4,4'-dwufenylometanu. Tworzy się pianka, która po 30 minutach sztywnieje dając izolacyjny materiał porowaty o cechach konstrukcyjnych.

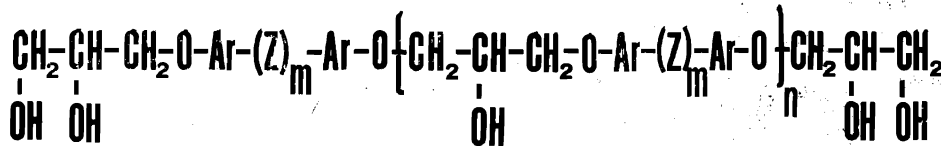
Przykład IX. 22 g polioli o wzorze przedstawionym na rysunku, otrzymanego w wyniku hydrolizy żywicy epoksydowej opartej o bis(6-hydroksyantracylo)metan rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 10 g cykloheksanonu i 45 g dioksanu w

temperaturze 70°C. Po dodaniu 0,2 g naftenianu kobaltu, jako przyspieszacza reakcji polioli z izocyjanianem i 0,5 g oleju silikonowego, jako środka powierzchniowo czynnego, całość chłodzi się i miesza z 25 g octanu n-butyłu. Otrzymany roztwór polioli miesza się z 18 g 2,4-toluilendwuizocyjanianu o nazwie handlowej Izocyn T-100, prod. Zachem w Bydgoszczy. Tak wykonany lakier nanoszony jest na powierzchnię metalową, a następnie utwardzany w temperaturze 130°C przez 1 godzinę. Powłoka charakteryzuje się idealną gładkością i połyskiem, dobrą przyczepnością do podłoża, bardzo dobrą odpornością na uderzenie i zarysowanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych termo- i chemo-odpornych tworzyw poliuretanowych, ewentualnie w postaci pianek, przez reakcję polioli z izocyjanianami, ewentualnie wobec katalizatorów, środków spieniających i rozpuszczalników, **znamienny tym**, że jako poliole stosuje się związki o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy, lub antracenowy ewentualnie jedno- lub wielokrotnie podstawiony atomem chlorowcą, rodnikiem alki-lowym, arylowym lub alilowym, Z oznacza atom tlenu, grupę SO₂ lub dwuwartościowy rodnik o wzorze -CRR₁-, w którym R i R₁ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy, m oznacza zero lub 1, a n oznacza zero lub liczbę całkowitą 1–10, względnie ich mieszaniny ze znanymi, niskolepkimi poliesterolami lub polietenolami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliole o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar, Z, m i n mają znaczenie podane w zastrz. 1, stosuje się mieszaninę polioli otrzymaną przez hydrolizę żywicy epoksydowej, zwłaszcza niskocząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej.



$$m=0,1$$

$$n=0,1,2,3.$$