



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.75 (P. 185534)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl. ² C08L 75/04

Twórcy wynalazku: Tadeusz Snieżek, Jerzy Wojciechowski, Zdzisław Maciejewski, Mieczysław Zawadzki, Bronisław Dąbrowski, Zdzisław Florsch

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania półproduktu przeznaczonego do sporządzania elastomeru poliuretanowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnego półproduktu na bazie polieterów i poliestrów, przeznaczonego do sporządzania masy poliuretanowej, służącej do pokrywania powierzchni obiektów sportowych.

Według dotychczas znanych sposobów wytwarza się masę poliuretanową do pokrywania dużych powierzchni bezpośrednio na miejscu przeznaczenia.

W tym celu wszystkie surowce jak polietera lub poliestry, dwuizocyjaniany, wypełniacze nieorganiczne, wypełniacze elastyczne, dodatki stabilizujące i barwniki transportuje się na miejsce, w którym ma być wytwarzana elastyczna powierzchnia.

Wszystkie składniki wprowadza się w warunkach technologicznych wymaganych podczas spieniania polieterów lub poliestrów, do zbiorników z szybkoobrotowymi mieszadłami względnie do urządzenia o działaniu ciągłym i wytwarza ciekłą masę poliuretanową, którą bezpośrednio nanosi się na twarde podłoże, na którym masa ulega dalszemu usieciowaniu i zestalaniu tworząc elastyczną powierzchnię.

Takie postępowanie nie zawsze przy tych samych założeniach technologicznych prowadzi do produktu o jednakowych własnościach fizyko-mechanicznych. Duża ilość stosowanych różnych surowców, zmienne warunki atmosferyczne, wielkość zbiorników lub urządzenia do ciągłego wytwarza-

2

nia masy poliuretanowej oraz wilgotność i temperatura otoczenia wpływa na zróżnicowanie własności fizyko-mechanicznych produktu. W niektórych niekorzystnych przypadkach, zwłaszcza jeżeli wylewanie masy prowadzi się przy dużym nawilgoceniu powietrza otrzymuje się wycinki wyłożonej elastomerem powierzchni, których własności fizyko-mechaniczne odbiegają od wyznaczonych norm dla tworzywa tak dalece, że nieraz konieczne jest wycinanie pewnych partii powierzchni nałożonej.

Według opisu patentowego nr 75 918 wytwarza się masę zawierającą elastomer poliuretanowy, stosowaną do pokrywania powierzchni z bezwodnych polioli liniowych i rozgałęzionych typu polieterowego, prepolimerów otrzymanych z dwuizocyjanianów, polieterów i alkoholi wielowodorotlenowych oraz wypełniaczy elastycznych i nieelastycznych, pigmentów, stabilizatorów na światło, stabilizatorów na starzenie, związków hamujących palenie i związków hamujących gnienie.

Reakcję między poliolami i prepolimerami zawierającymi grupy izocyjanianowe lub toluilendwuizocyjanianem przeprowadza się wobec katalizatorów metaloorganicznych, przy czym dodatki wprowadza się odpowiednio do procesu w trakcie przebiegu reakcji.

Według tego opisu wytwarza się masę zawierającą elastomer poliuretanowy w urządzeniu działającym w sposób ciągły, składającym się z trzech podajników ślimakowych, połączonych z szeregiem

zbiorników doprowadzających zmieszane ze sobą składniki sypkie do głowic mieszających gdzie podaje się zmieszane ciecze. Takie urządzenie jest duże, posiada skomplikowaną budowę, jest kłopotliwe w transporcie, montażu i demontażu na miejscu pracy.

Również rozwiązanie według opisu patentowego USA nr 3 272 098 dotyczy wytwarzania tworzywa elastycznego służącego do pokrywania bieżni i stadiów, z polieterów liniowych organicznych polizocyjanianów, wypełniaczy, pigmentów i dodatków. W procesie tym wytłacza się bezpośrednio masę poliuretanową i formuje z niej dywany lub płyty, które następnie przewozi się na miejsce przeznaczenia i nakleja do betonowego podłoża.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu półproduktu przeznaczonego do sporządzania elastomeru poliuretanowego z mieszaniny surowych polieterów otrzymanych w procesie oksyalkilenowania hydroksywiązków wobec katalizatorów alkalicznych i poliestrów. W procesie tym na surowe polietera o odczynie alkalicznym działa się kwasami mineralnymi lub związkami rozkładającymi się pod wpływem wody z wydzielaniem kwasów, po czym mieszaninę odwadnia się odpędzając wodę do zawartości poniżej 0,1% wody, zaś resztki wody usuwa się przez związanie jej chemicznie stosując do tego celu dwuizocyjaniany lub prepolimer bezwodny otrzymany z dwuizocyjanianów i polieterów. Następnie wytrącone sole oddziela się i do bezwodnej mieszaniny polieterów wprowadza się poliestry wypełniacze i dodatki. Całość ponownie odwadnia się otrzymując bezwodny stabilny, jednorodny półprodukt, który transportuje się w szczelnych beczkach na miejsce przeznaczenia i sporządza masę poliuretanową przez spienianie z dwuizocyjanianami.

Sposobem według wynalazku półprodukt przeznaczony do produkcji elastomeru poliuretanowego wytwarza się przez działanie na mieszaninę surowych polieterów, otrzymanych wobec katalizatorów alkalicznych, zawierającą 2—10 części wagowych polieteru o ciężarze drobinowym 180—500 otrzymanego w procesie oksyalkilenowania fenoli, krezoli, ksylenoli oraz kondensacji z formaldehydem, lub do 10 części wagowych polieterów o ciężarze drobinowym 200—500 otrzymanych na drodze oksyalkilenowania hydrochinonu, rezorcyny, pirokatechiny lub frakcji pirokatechinowej oraz 0—80 części wagowych polieterów o ciężarze drobinowym 2000—4000, otrzymanych w procesie oksyalkilenowania glikolu i/lub gliceryny i/lub rezorcyny i/lub hydrochinonu i/lub frakcji pirokatechinowej. Zawarte w polieterach katalizatory alkaliczne wytrąca się w postaci soli przez działanie kwasami mineralnymi lub organicznymi, względnie związkami rozkładającymi się pod wpływem wody do kwasów. Całość ogrzewa się mieszając pod obniżonym ciśnieniem do temperatury 80—120°C i utrzymuje w tej temperaturze aż do obniżenia się zawartości wody w masie do 0,1%. Następnie dodaje się 0,1—1,0 części wagowych toluilenodwuizocyjanianu albo 4,4'-dwufenylometanodwuizocyjanianu względnie bezwodnego prepolimeru otrzymanego z polieterów i toluilenodwuizocyjanianu.

Związki te wprowadzone w małych ilościach wiążą chemicznie resztki wody zawartej w mieszaninie polieterów. Wytrącone w formie osadu sole pochodzące od nieorganicznych katalizatorów oddziela się na drodze mechanicznej na przykład przez odwirowanie lub odsączenie.

Tak odwodnione polietera mieszają się z 20—90 częściami wagowymi poliestrów, korzystnie 50—75 częściami wagowymi, stosując poliestry o ciężarze drobinowym 2000—4000 otrzymane z kwasu adypinowego, glikolu lub dwuglikoli. Do mieszaniny polieterowo-poliestrowej wprowadza się 5—50 części wagowych wypełniaczy, 8—15 części wagowych związków hamujących palenie, 0,2—5,0 części wagowych pigmentów, 0,1—0,5 części wagowych stabilizatorów na starzenie oraz 0,2—0,5 części wagowych związków hamujących gnienie. Mieszaninę homogenizuje się na urządzeniach rozcierających, korzystnie trójwałcarce aż do uzyskania średnicy ziaren składników stałych w mieszaninie o wielkości ziaren poniżej 50 mikronów.

Korzystnie stosuje się do neutralizacji mieszaniny polieterów — do pH=6,8—5,5 — POCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , bromopochodne fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarki, chlorek siarczyny, kwas chlorosulfonowy względnie bezwodnik kwasu octowego.

Związki te wprowadza się do mieszaniny surowych polieterów w stechiometrycznych ilościach odniesionych do zawartości alkalicznego katalizatora w mieszaninie. Neutralizację prowadzi się w temperaturze 50—70°C przy czym kationy pochodzące z rozkładu katalizatora z resztami kwasowymi wprowadzonych czynników neutralizujących tworzą sole łatwo wytrącające się. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80—120°C pod obniżonym ciśnieniem rzędu 10—200 mm Hg. W tych warunkach przepuszcza się przez mieszaninę barbotując gazowy azot lub dwutlenek węgla i prowadzi odwodnienie mieszaniny polieterowej tak długo dopóki zawartość wody nie obniży się do 0,1% wagowych. Śladowe ilości wody z polieterów usuwa się, następnie traktując mieszaninę związkami rozkładającymi się pod wpływem wody do amin.

Jako wypełniacze stosuje się korzystnie gips, glinę kaolinową, krede, talk, ziemię okrzemkową lub mielone minerały.

W charakterze związków hamujących palenie stosuje się kompozycje trójtlenku antymonu ze związkami chlorowcopochodnymi jak polichlorkiem winylu, chloroparafina, sześciochlorocykloheksanem względnie trójbromotoluenem, stosując na 1 gramomol antymonu 3 gramomole chlorowca, lub kompozycje otrzymane z 1—5 korzystnie 1—2 części wagowych czerwonego fosforu i 7—12 części wagowych związków chlorowcopochodnych wymienionych uprzednio.

W roli czynników hamujących gnienie stosuje się korzystnie pięciochlorofenol, fenylooctan rtęci, tlenek rtęci lub tlenek miedzi, a jako barwniki i pigmenty używa się związki niereagujące z grupami izocyjanianowymi, najlepiej pigmenty nieorganiczne o dużej sile krycia, jak czerwien żelazowa lub tlenek miedzi.

Korzystne jest wprowadzenie składników stałych

tylko do części polieterów, tak by uśrednianie na walcach do wielkości ziaren poniżej 50 mikronów związków stałych, prowadzić w gęstej masie. Po czym jednorodną masę z resztą polieterów i poliesterów miesza się w reaktorze, a następnie przeprowadza się ponowne odwadnianie masy w stosowanych uprzednio warunkach, to jest ogrzewając mieszaninę pod obniżonym ciśnieniem rzędu 10–200 mm Hg do temperatury 80–120°C i barbotując przez mieszaninę azot lub gazowy dwutlenek węgla. Po odpędzeniu wody do zawartości poniżej 0,1% w stosunku do masy całkowitej, wprowadza się do mieszaniny 0,2–2,0 części wagowych toluilenodwuzocyjanianu lub 4,4'-dwufenylometano-dwuzocyjanianu, względnie prepolimeru otrzymanego z bezwodnych polieterów i toluilenodwuzocyjanianu.

Taka ilość wprowadzonych grup izocyjanianowych do polieterów wystarcza na stechiometryczne całkowite związanie wody z polieterów i składników stałych a równocześnie podwyższa lepkość produktu dając półprodukt bezwodny, nie sedymentujący w czasie magazynowania.

Otrzymany półprodukt jest jednorodny i posiada jednakowe stężenie w całej masie, wykazuje konsystencję lakieru rzędu 300 cP w 25°C i nie ulega sedymentacji w czasie poniżej 6 tygodni. Zawieszone w gęstej cieczy drobne cząsteczki ciała stałego o wielkości poniżej 50 mikronów są pozornie nieruchome.

Półprodukt otrzymany według wynalazku wprowadza się do beczek lub cystern i przewozi na miejsce, w którym ma być wytwarzana powierzchnia elastyczna na przykład stadion.

Przykład I. Do ogrzewanego reaktora pojemności 20 l zaopatrzonego w mieszadło, termometr, manometr, doprowadzenie substratów i urządzenie barbotujące i odprowadzenie oparów do próżni, wprowadza się 2000 g liniowego polieteru o liczbie hydroksylowej 50 mg KOH/g otrzymanego z glikolu, tlenku propylenowego i tlenku etylenowego, którym zakończono łańcuchy, 2000 g rozgałęzionego polieteru otrzymanego z gliceryny, tlenku propylenowego i tlenku etylenowego o liczbie hydroksylowej 58 mg KOH/g, 800 g liniowego polieteru uzyskanego z frakcji pirokatechinowej i tlenku etylenowego o liczbie hydroksylowej 100 mg KOH/g, 200 g polieteru niskocząsteczkowego rozgałęzionego o liczbie hydroksylowej 220 mg/KOH/g a uzyskanego przez kondensację z formaldehydem oksyalkilenowanego fenolu i oksyalkilenowanej pirokatechiny. Użyte polietera zawierają alkaliczne katalizatory, głównie KOH w ilościach średnio 0,2% wag. w przeliczeniu na polioli i KOH. Zmieszane polietera ogrzewa się do 60–70°C i neutralizuje przy pomocy 6 g 100% kwasu fosforowego lub związku, który pod wpływem wody zawartej w polioliach rozkłada się na kwas mineralny np. SO_2Cl_2 w ilości 6 g dostatecznej na uzyskanie pH mieszaniny 6,2–6,8. Zneutralizowaną mieszaninę ogrzewa się pod próżnią 10–50 mm Hg w temperaturze 110–120°C do uzyskania zawartości wody poniżej 0,1%. Dla przyspieszenia odwodnienia barbotuje się mieszaninę CO_2 lub N_2 . Odwodnioną

mieszaninę oziębia się do 60°C–70°C i mieszając dodaje bardzo wolno 25 g toluilenodwuzocyjanianu TDI-80 dla związania resztek wody i przyspieszenia wydzielania soli mineralnych. Całość sączy się od zawiesziny najlepiej z dodatkiem węgla aktywnego.

Tak przygotowaną mieszaninę polieterów o lepkości poniżej 1,5 tys. cP w 25°C wprowadza się do 5000 g poliesterów liniowych o liczbie hydroksylowej 50 mg KOH/g i lepkości ok. 20 tys. cP w 25°C a uzyskanych z glikoli, dwuglikoli i kwasu adypinowego z dodatkiem gliceryny dla częściowego usieciowania produktu.

Po zmieszaniu poliesteru i polieterów uzyskuje się mieszaninę o lepkości poniżej 4 tys. cP w 25°C, do której wprowadza się 3000 g talku, 700 g trójtlenku antymonowego, 200 g polichlorku winylowego suspensyjnego, 20 g pięciochlorofenolu i całość dobrze miesza a następnie uciera na trójwalcach do uzyskania rozdrobnienia fazy stałej poniżej 50 μ . Całość masy o konsystencji lakieru wprowadza się do urządzenia opisanego powyżej i ogrzewa pod próżnią 10–25 mm Hg i temperaturze 100–120°C, barbotując masę gazowym CO_2 lub N_2 aż do uzyskania zawartości wody poniżej 0,1% wagowych. Następnie masę oziębia się do 60–70°C i wolno dodaje podczas mieszania 100 g 4,4'-dwufenylometanodwuzocyjanianu, którego dodatek powoduje dodatkowe odwodnienie masy a głównie stabilizację polioli i hamowanie sedymentacji ciał stałych.

Otrzymana masa daje z prepolimerem lub 4,4'-dwufenylometanodwuzocyjanianem elastomer o twardości 45–55°Sh A. Stabilność składnika polioliowego na sedymentację wynosi ok. 2 miesięcy, stabilność chemiczna wynosi 1 rok.

Przykład II do XII. Podstawowe operacje przebiegają jak w przykładzie I, natomiast zmieniają się gatunki i stosunki wagowe polieterów (P), czynnika neutralizującego (C), odczynnika stabilizującego masę i odwadniającego (Z), wypełniaczy (W), dodatków hamujących palenie (A), pigmentu (B), oraz środków hamujących gnienie (H).

Otrzymany podstawowy półprodukt do elastomeru poliuretanowego jest stabilny w czasie przechowywania a uzyskany z niego elastomer posiada dużą elastyczność a jego twardość waha się w granicach 30–65°Sh A w zależności od użytych składników polioliowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania półproduktu przeznaczonego do sporządzania elastomeru poliuretanowego z polieterów otrzymanych wobec katalizatorów alkalicznych i poliesterów, znamienny tym, że na mieszaninę polieterów zawierającą 2–10 części wagowych polieteru o ciężarze drobinowym 180–500 otrzymanego przez oksyalkilenowanie fenoli, krezoli, ksilenoli i poddanych następnie kondensacji z formaldehydem lub do 10 części wagowych polieterów o ciężarze cząsteczkowym 800–2000 otrzymanych przez oksyalkilenowanie hydrochinonu, re-

Tablica

Nazwa substratów	Symbol substr.	No No przykładów										
		II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
poliester o LOH 30—100	P ₁	5000	7500	10000	5000	5000	8000	8000	10000	7500	7500	10000
poliester liniowy o LOH 40—100	P ₂	4500		2000		4000	4000	4000	2500	2000	2500	
poliester rozgałęziony o LOH 40—100	P ₃		4000	2000	4000				1500	1800	2700	4000
poliester liniowy z pirokatechiny lub frakcji pirokatechinowej o LOH 100—550 mg KOH/g	P ₄		500			500	1000		1000	1000		800
poliester liniowy z resorcyliny o LOH 100—550 mg KOH/g	P ₅			800								
poliester liniowy z hydrochinonu o LOH 100—550 mg KOH/g	P ₆				1000			800				
poliester kondensowany z oksyalkilowanych hydroksybenzenów i formaliny o LOH 200—500	P ₇	500	400	200		500		200		200	200	200
PCl ₃	C ₁	5g										
PBr ₃	C ₂	lub 10g										
PCl ₅	C ₃		5,5g lub 11g									
PBr ₅	C ₄											
POCl ₃	C ₅			5,5g								
POBr ₃	C ₆			10g								
SOCl ₂	C ₇				7g							
SO ₂ Cl ₂	C ₈					6g						
SO ₂ /OH/Cl	C ₉						7g					
S ₂ Cl ₂	C ₁₀							8g				
/CH ₃ CO/ ₂ O	C ₁₁								9g			
H ₂ SO ₄	C ₁₂									9g		
H ₃ PO ₄	C ₁₃										9g	
HCOOH	C ₁₄											10g
talk	W ₁	4000	4000	2000	2500		2000	3000	4000	2000	2500	3000
kaolin	W ₂			4000								
ziemia okrzemkowa	W ₃				500	200		500		500		
mielona kreda	W ₄			1000		2000	1000	2000	2000	1000	2000	
gips	W ₅					100	300				250	
mielone minerały	W ₆				1000		1000					3000
toluilenodwuzocyjanian	Z ₁	50				100	150				100	
4,4-dwufenylometanodwuzocyjanian	Z ₂		75					150	200			200
prepolimer z wolnymi grupami NCO (30—70% TDI)	Z ₃			150	120					150	150	
trójtlenek antymonowy	A ₁	600	400				150					150
fosfor czerwony	A ₂			60	60	60	30	30	50	60	60	30
polichlorek winylowy	A ₃	800										200
chloroparafina	A ₄					360	360		120	180		
sześciochlorocykloheksan	A ₅				300					300	600	
trójbromotoluen	A ₆		900	650				330	330			330

Nazwa substratów	Symbol substr.	No No przykładów										
		II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
stabilizator na światło	St	10	20	25	15	20	25	25	30	20	20	30
czerwień żelazowa	B ₁	300			400	400				500	500	700
zielen chromowa	B ₂		400	600			500	500	600			
pięciochlorofenol	H ₁			50				50			50	
fenylooctan rtęci	H ₂	20			20				30			
tlenek rtęci	H ₃		30							30		
tlenek miedzi	H ₄					40	50					50

zorcyny, pirokatechiny lub frakcji pirokatechynowej i 0—80 części wagowych korzystnie 20—40 części wagowych polieterów o ciężarze drobinowym 2000—4000 a uzyskanych przez oksyalkilowanie glikolu i/lub gliceryny i/lub rezorcyny i/lub pirokatechiny i/lub hydrochinonu i/lub frakcji pirokatechynowej, zawierających alkaliczne katalizatory działa się do uzyskania pH=6,8—5,6 kwasami mineralnymi lub organicznymi, względnie związkami rozkładającymi się pod wpływem wody do kwasów, całość ogrzewa się mieszając pod obniżonym ciśnieniem do temperatury 80—120°C i utrzymuje w tej temperaturze do obniżenia zawartości wody do 0,1%, po czym dodaje się 0,1—1,0 części wagowych toluilenodwuizocyjanianu, 4,4'-dwufenylometanodwuizocyjanianu względnie prepolimeru otrzymanego z bezwodnych polieterów i toluilenodwuizocyjanianu, w charakterze czynników wiążących chemicznie wodę, następnie oddziela się osad wytrąconych soli a bezwodne polietera miesza się z 20—90 częściami wagowymi poliestru, najlepiej z 50—75 częściami wagowymi poliestru o ciężarze drobinowym 2000—4000 otrzymanego z kwasu adypinowego i glikolu lub dwuglikoli i wprowadza do mieszaniny 5—50 części wagowych wypełniaczy, 8—15 części wagowych związków hamujących palenie, 0,2—5,0 części wagowych pigmentów, 0,1—0,5 części wagowych stabilizatora na starzenie oraz 0,2—0,5 części wagowych związków hamujących gnienie, mieszaninę homogenizuje się na urządzeniach rozcierających korzystnie trójwalcarce do uzyskania średnicy ziaren składników stałych w mieszaninie poniżej 50 mikronów, po czym masę ponownie odwadnia się w poprzednich warunkach, dodając po uzyskaniu poniżej 0,1% zawartości wody 0,2—2 części wagowych dwuizocy-

15 janianów lub prepolimeru zawierającego wolne grupy izocyjanianowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki naeutralizujące używa się kwas siarkowy, kwas fosforowy, mrówkowy lub związki, które pod wpływem wody wydzielają najczęściej kwasy mineralne, jak tlenochlorek fosforu i pięciochlorek fosforu, trójchlorek fosforu, trójbromek fosforu, pięciobromek fosforu, chlorek tionylu, chlorek surfurylu, kwas chlorosulfonowy, bezwodnik kwasu octowego, chlorek siarki.

3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki hamujące palenie używa się 10—15 części wagowych kompozycji trójtlenku antymonowego ze związkami chlorowcopochodnych jak polichlorkiem winylowym, chloroparafina, sześciochlorocykloheksanem, trójbromotoluenem, stosując na 1 gramomol antymonu 3 gramomole chlorowca lub 8—15 części wagowych kompozycji złożonej z 1—5 części wagowych, najlepiej z 1—2 części wagowych czerwonego fosforu lub odpowiedniej ilości jego związków z 7—12 częściami wagowymi chlorowcopochodnych wymienionych wyżej.

4. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wypełniacze korzystnie stosuje się gips, glinę kaolinową, kredę, talk, ziemię okrzemkową lub miedzone minerały.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki hamujące gnienie stosuje się pięciochlorofenol, fenylooctan rtęci, tlenek rtęci lub tlenek miedzi.

6. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwniki niereagujące z grupami izocyjanianowymi stosuje się najlepiej pigmenty nieorganiczne o dużej sile krycia jak czerwień żelazowa, zielen chromowa.