

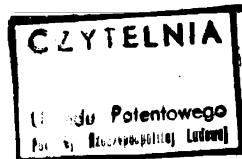
POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

112065



Int. Cl.<sup>8</sup> C08G 18/14

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 06.12.78 (P. 211479)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Henryk Masłowski, Bogusław Czupryński,  
Maria Bobińska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza,  
Bydgoszcz (Polska)

## Sposób otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych metodą prepolimerową modyfikowanych technicznym eterem dwuglicydowym 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu.

Znanymi metodami otrzymywania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych są metoda jednostopniowa i metoda prepolimerowa. W metodzie jednostopniowej wszystkie surowce doprowadza się odpowiednimi przewodami do głowicy mieszającej i jednocześnie się je miesza a sporządzoną mieszaninę wylewa się do formy na taśmę lub natryskuje się wybraną powierzchnię. Często jednak sporządza się z surowców dwu lub trójkomponentowe systemy, które spienia się metodą jednostopniową. Jednym z komponentów jest poliizocyjanian najczęściej czysty lub w mieszaninie z surowcami niereagującymi z poliizocyjanianem lub niepowodującymi jego dimeryzacji i trimeryzacji w czasie przechowywania. Drugi komponent zawiera mieszaninę polioliu z katalizatorami, emulgatorem, czynnikiem porotwórczym i innymi środkami pomocniczymi. Jeśli stosuje się jako jeden ze składników kompozycji poliuretanowej wodę i jednocześnie katalizatory ulegające dezaktywacji w czasie przechowywania pod wpływem wody, wówczas istnieje konieczność sporządzania systemu trójkomponentowego. W końcowym przypadku do głowicy aparatu mieszająco-dożującego doprowadza się poszczególne surowce oddzielnymi przewodami. Metoda prepolimerowa w stosunku do metody jednostopniowej rozszerzona jest o etap otrzymywania prepolimeru, który spienia się w podobny sposób jak w metodzie jednostopniowej. Często jednak piankom poliuretanowo-poliizocyjanurowym stawia się rygorystyczne wymagania co do własności. Własności takie trudno nadać piankom otrzymywanym metodą jednostopniową. Wzrosło więc zainteresowanie metodą prepolimerową otrzymywania pianek. W metodzie tej poprzez odpowiednie przygotowanie prepolimeru można otrzymać pianki o zwiększonej odporności na działanie płomienia i o korzystniejszych właściwościach fizyko-chemicznych. Wymienione metody otrzymywania pianek scharakteryzowano w książce W. Olczyka „Poliuretany” WNT 1968 w odniesieniu do sztywnych pianek poliuretanowych. W pierwszych pracach zwrócono uwagę na wykorzystanie żywic epoksydowych jako kokatalizatorów reakcji izocyjanianów (J. Cell, Plast. 1965, 1, 1,85). W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3313747 i nr 4022721 (wcześniej w Japonii nr 49-110727) omówiono sposoby otrzymywania związków zawierających pierścienie oksazolidonowe w reakcji poliizocyjaniana-

nów z żywicami epoksydowymi w obecności katalizatorów typu amin trzeciorzędowych lub kwasów Lewisa. Badania nad wpływem żywic epoksydowych na własności pianek poliizocyjanurowych prowadzili K. Ashida i K.C.Frisch. Stwierdzili, że pianki poliizocyjanurowe modyfikowane żywicą epoksydową w metodzie jednostopniowej posiadają wyższą kruchość niż pianki niemodyfikowane (J.Cell.Plast. 1972 8,3 160–166. Jako katalizator trimeryzacji poliizocyjanianu stosowali 2,4,6-trój(dwumetyloaminometyleno)fenol. Wzrost kruchości uzyskaliśmy również modyfikując w metodzie jednostopniowej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe krajowymi żywicami epoksydowymi (komunikat nr 3/174. Zjazd PTCh i SITPCh 1976, Warszawa 1976). Sposób otrzymywania pianek polizocyjanurowych modyfikowanych żywicą epoksydową w metodzie jednostopniowej przedstawionow opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 125746. Jako katalizator stosowano 2,4,6-trój(dwumetyloaminometyleno)fenol i chlerek litu. Nie podano jednak kruchości otrzymywanych pianek. Obniżenie kruchości pianek poliizocyjanurowych uzyskano modyfikując je żywicami epoksydowymi metodą prepolimerową (J. Cell.Plast. 1972, 8, 4, 194–200 opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3793236). Otrzymane ciekłe prepolimery spieniano w obecności 2,4,6-trój(dwumetyloaminometyleno)fenolu jako katalizatora trimeryzacji. Nie stwierdzono istotnego wpływu modyfikacji pianek na ich wytrzymałość na ściskanie. Znane są sposoby otrzymywania pianek poliuretanowych metodą jednostopniową z wykorzystaniem jako polioliu produktu hydrolizy małowcząsteczkowych dianowych żywic epoksydowych (opis patentowy PRL nr 95033) lub produktu reakcji addycji związków epoksydowych z hydroksyalkilaminami (opis patentowy PRL nr 100693). W/wym. wynalazkach do syntezy nowych polioli stosuje się żywice epoksydowe, które są ponad dwukrotnie droższe od stosowanych w produkcji poliuretanów polioli.

Prezentowany sposób według wynalazku różni się zasadniczo od sposobów podanych w opisach patentowych PRL nr 95033 i 100693 sposobem wprowadzenia żywicy epoksydowej, znacznie mniejszym (ok. 20-krotnie) jej zużyciem przy zachowaniu wysokiej odporności cieplnej i termicznej charakterystycznej dla pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z jednoczesnym obniżeniem kruchości i podwyższeniem wytrzymałości na ściskanie.

Istota wynalazku polega na tym, że sztywną piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową otrzymuje się przez spienianie prepolimeru zawierającego wolne grupy NCO z polieterolem przy stosunku równoważnikowym prepolimeru do polieterolu od 1 : 1 do 5 : 1 w temperaturze  $293 \pm 2$  K w obecności octanu potasu w ilości 1 część wagowa i N-(dwuetanoloaminometyleno)karbaminianu etylu w ilości 3 części wagowe na 100 części wagowych prepolimeru. Prepolimer otrzymuje się w reakcji technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu z technicznym eterem dwuglicydowym 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu w stosunku równoważnikowym od 1 : 0,01 do 1 : 0,06 najkorzystniej 1 : (0,02 ÷ 0,04) w temperaturze od 353 K do 433 K najkorzystniej w 393 K w czasie od 0,5 do 4 godzin najkorzystniej 2 godziny.

Zaletą wynalazku jest to, że sposobem według wynalazku można otrzymać pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe o obniżonej kruchości i podwyższonej wytrzymałości na ściskanie w stosunku do pianki niemodyfikowanej eterem dwuglicydowym 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu przy zachowaniu gęstości pozornej pianek na tym samym poziomie. W porównaniu z piankami otrzymywanymi zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3793236 pianki modyfikowane otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają lepszą wytrzymałość na ściskanie wzrastającą ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej w prepolimerze. Zastosowano również nie opisany w literaturze układ katalityczny. Uwzględniono wykorzystanie dostępnych w handlu technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu i technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu.

Sposób według wynalazku zilustrowano następującymi przykładami:

**Przykład I.** (W częściach wagowych). W naczyniu z tektury parafinowanej dokładnie miesza się 28,4 polioksypropylenowego sorbitolu o  $LOH = 495$  mg KOH/g, 3,45 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 5,18 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 5,18 N-(dwuetanoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 34,54 monofluorotrójchlorometanu. Następnie dodaje się 172,70 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości grup NCO 30,4% i natychmiast energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K przez 15 sekund. Otrzymuje się kompozycję, którą wlewa się do otwartej formy w której swobodnie spienia się. Piankę termostatuje się 4 godziny w 393 K a następnie sezonuje 7 dni w temperaturze  $293 \pm 2$  K. Uzyskuje się piankę o gęstości pozornej  $28,68 \text{ kg m}^{-3}$  (PM-72(C-39046), kruchości 56,8%) ASTM C-421) i wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu  $185,6 \text{ kPa}$  (PN-73 (C-89071).

**Przykład II.** (W częściach wagowych). Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę, mieszadło wprowadza się 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości grup NCO 30,4% i,10 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości grup epoksydowych 28,5%. Następnie przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę w temperaturze 393 K 2 godziny. Zawartość kolby energicznie schładza się i otrzymuje się prepolimer o zawartości grup NCO 29,8%. 176,2 prepolimeru

energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o liczbie hydroksylowej  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g 3,52 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 5,28 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 5,28 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 35,24 monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną piankę termostatuje się 4 godziny w 393 K a następnie sezonuje 7 dni w temperaturze  $293 \pm 2$  K. Uzyskuje się piankę o gęstości pozornej  $26,90 \text{ kg/m}^3$  (PN-72(C-89046), kruchości 50,38% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 178,5 kPa (PN-73(C-89071)).

**Przykład III.** (W częściach wagowych). Polimer otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie II z 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości grup NCO 30,4% i 20 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości 28,5% grup epoksydowych. Zawartość grup NCO w prepolicmerze 29,2% 179,6 prepolicmeru energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g, 3,60 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 5,39 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 5,39 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 36 monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wlewa się do otwartej, formy w której swobodnie spienia się. Piankę termostatuje się 4 godziny w temperaturze 393 K i sezonuje się 7 dni w temperaturze  $293 \pm 2$  K. Pianka posiada gęstość pozorną  $28,06 \text{ kg/m}^3$  (PN-72(C-89046), kruchość 39,9% (ASTM C-421) i wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 214,7 kPa (PN-73(C-89071)).

**Przykład IV.** (W częściach wagowych). Prepolimer otrzymuje się sposobem opisanym w przykładzie II z 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości grup NCO 30,4% i 30 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości 28,5% grup epoksydowych. Zawartość grup NCO w prepolicmerze 27,9% 189,2 prepolicmeru energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K przez 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g, 3,78 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 5,68 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 5,68 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 37,8 monofluorotrójchlorometanu. Wymieszaną kompozycję spienia się w otwartej formie. Piankę termostatuje się 4 godziny w temperaturze 393 K i sezonuje 7 dni w temperaturze  $293 \pm 2$  K. Otrzymuje się piankę o gęstości pozornej  $27,94 \text{ kg/m}^3$  (PN-72(C-89046), kruchości 38,4% (ASTM C-421) i wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 225,6 kPa (PN-73(C-89071)).

**Przykład V.** (W częściach wagowych). W sposób opisany w przykładzie II otrzymuje się prepolicmer z 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości 30,4% grup NCO i 40 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości 28,5% grup epoksydowych. Zawartość grup NCO w prepolicmerze 27,2% 193,2 otrzymanego prepolicmeru energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K w ciągu 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g 3,86 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 5,80 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 5,80 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 38,6% monofluorotrójchlorometanu. Kompozycję przenosi się do otwartej formy w której spienia się. Otrzymaną piankę termostatuje się 4 godziny w 393 K i sezonuje 7 dni w  $293 \pm 2$  K. Pianka posiada gęstość pozorną  $28,33 \text{ kg/m}^3$  (PN-72(C-89046), kruchość 43,92% (ASTM C-421) i wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu pianki 249,4 kPa (PN-73(C-89071)).

**Przykład VI.** (W częściach wagowych) Prepolimer otrzymuje się w sposób jak w przykładzie II z 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości 30,4% grup NCO i 50 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości 28,5% grup epoksydowych. Zawartość wolnych grup NCO w otrzymanym prepolicmerze 25,42%. 206,5 otrzymanego prepolicmeru energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K przez 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g, 4,13 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 6,20 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 6,20 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 41,3 monofluorotrójchlorometanu. Kompozycję spienia się w otwartej formie i otrzymuje się piankę o gęstości pozornej  $27,96 \text{ kg/m}^3$  (PN-72(C-89040), kruchości 46,3% (ASTM C-421) i wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 247,2 kPa (PN-73(C-89071)).

**Przykład VII.** (W częściach wagowych). W sposób opisany w przykładzie II otrzymuje się z 690,5 technicznego dwuizocyjanianodwufenylometanu o zawartości 30,4% grup NCO i 60 technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu o zawartości 28,5% grup epoksydowych prepolicmer o zawartości wolnych grup NCO 23,98%. 219 prepolicmeru energicznie miesza się w temperaturze  $293 \pm 2$  K przez 15 sekund z przedmieszką sporządzoną z 28,4 polioksypropylenowanego sorbitolu o  $\text{LOH} = 495$  mg KOH/g, 4,38 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 6,57 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym 6,57 N-(dwuetańoloaminometyleno)karbaminianu etylu i 43,8 monofluorotrójchlorometanu. Kompozycję spienia się w otwartej formie i otrzymuje się piankę o gęstości

pozornej  $28.90 \text{ kg/m}^3$  (PN-72/C-89046), kruchości 53,5% (ASTM C-421) i wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 246,8 kPa (PN-73/C-89071).

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, z n a m i e n n y t y m, że pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymuje się w reakcji prepolimeru zawierającego wolne grupy NCO z polieterolem przy stosunku równoważnikowym prepolimeru do polieterolu od 1:1 do 5:1 w temperaturze  $293 \pm 2 \text{ K}$ , w obecności octanu potasu w ilości 1 część wagowa i N-(dwuetanoloaminometyleno)-karbaminianu etylu w ilości 3 części wagowe na 100 części wagowych prepolimeru, przy czym jako prepolimer stosuje się produkt w reakcji technicznego dwuizocyjanianodwufenyloketanu z technicznym eterem dwuglicydowym 2,2-dwu(4-hydroksyfenyl)propanu w stosunku równoważnikowym od 1:0,01 do 1:0,06 najkorzystniej 1 (0,02  $\pm$  0,04), w temperaturze od 353 K do 433 K najkorzystniej 393 K. w czasie od 0,5 do 4 godzin najkorzystniej 2 godziny.