



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.08.77 (P.200411)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.79

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państw. Instytutu Własności

Int. Cl.² C08G 18/50

Twórcy wynalazku: Władysław Walczyk, Leszek Żabski, Krzysztof
Mańczyk, Andrzej Szmaciński, Romuald
Klimaszewski, Andrzej Gieysztor, Józef Papiński

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych z polieteroli epichlorohydrynowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych z polieteroli epichlorohydrynowych przez działanie organicznych dwuizocyjanianów i poliizocyjanianów na mieszaninę związków wielowodorotlenowych zawierającą polieterol epichlorohydrynowy, wobec katalizatorów, poroformów i innych środków pomocniczych, w sposób periodyczny lub ciągły.

Znane sposoby wytwarzania pianek poliuretanowych polegają na mieszanii dwóch podstawowych składników reakcji poliaddycji, tj. dwu- lub polifunkcyjnych izocyjanianów i dwu- lub polifunkcyjnych związków wielowodorotlenowych. Reakcja poliaddycji izocyjanianowej przebiega wobec katalizatorów, przy czym szybkość tej reakcji jest regulowana ilością dodawanego katalizatora oraz wobec poroformów, które nadają produktom reakcji poliaddycji strukturę piankową. Ze względu na rozwinętą powierzchnię pianki poliuretanowe są znacznie bardziej palne niż inne tworzywa poliuretanowe.

W celu zmniejszenia palności pianek poliuretanowych do zadowalającego poziomu stosuje się opóźniacze palenia dodawane najczęściej do mieszaniny związków wielowodorotlenowych. Opóźniacze palenia, najczęściej związki zawierające fosfor, chlor, antymon, mogą być związkami nie biorącymi udziału w reakcji poliaddycji izocyjanianowej albo mogą być substratami tej reakcji. Opóźniacze palenia, szczególnie związki fosforoorganiczne, cha-

2

rakteryzują się jednak wysokim kosztem wytwarzania. Polieterole epichlorohydrynowe jako wielowodorotlenowe związki zawierające chlor należą do grupy opóźniaczy palenia biorących udział w reakcji poliaddycji izocyjanianowej.

Jako produkty addycji epichlorohydryny do prostych związków wielowodorotlenowych charakteryzują się podobnym kosztem wytwarzania jak konwencjonalne polieterole do poliuretanów otrzymywane w wyniku reakcji addycji tlenu propylenu lub tlenu etylenu do prostych związków wielowodorotlenowych. Jednakże są one otrzymywane wobec katalizatorów Friedel-Crafts'a, takich jak kompleksy BF_3 z eterami dwualkilowymi, BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 itp., w związku z czym wykazują znaczną kwasowość pochodzącą bądź z nie usuniętego katalizatora lub jego reszty, bądź z powodu obecności śladowych ilości chlorowodoru mogącego się wydzielać w wyniku niepożądanych reakcji ubocznych w trakcie końcowych operacji otrzymywania lub oczyszczania polieteroli epichlorohydrynowych, przebiegających na ogół w podwyższonej temperaturze (powyżej 100—120°C).

Ponadto, operacje oczyszczania polieteroli epichlorohydrynowych od katalizatorów kwasowych są żmudne, pracochłonne i niecałkowicie skuteczne. Z powyższych powodów polieterole epichlorohydrynowe wykazują $\text{pH} < 5$, co znacznie zniekształca przebieg reakcji poliaddycji izocyjanianowej wobec katalizatorów aminowych. Z tego względu pianki

poliuretanowe otrzymywane z polieteroli epichlorohydrynowych, ewentualnie z ich mieszanin z konwencjonalnymi poliolami wykazującymi na ogół odczyn obojętny ($\text{pH} \approx 5-7$), posiadają nieregularną strukturę komórkową, co powoduje niepożądaną większą chłonność wody przez pianki i gorsze własności termoizolacyjne w stosunku do pianek otrzymanych z konwencjonalnych polieteroli.

Ponadto zniekształcony przebieg reakcji poliaddycji izocyjanianowej wskutek kwaśnego odczynu polieteroli epichlorohydrynowych powoduje niecałkowite przereagowanie grup wodorotlenowych z izocyjanianowymi, co sprawia, że pianki otrzymane z polieteroli epichlorohydrynowych wykazują trwałą kruchość warstw powierzchniowych oraz gorsze do pianek konwencjonalnych własności mechaniczne.

Niecałkowite przereagowanie grup wodorotlenowych z izocyjanianowymi w piankach poliuretanowych powoduje niepełne dosięciowanie polimeru uretanowego i dlatego efekt zmniejszenia palności tych pianek wywołany obecnością chloru w polieterolach epichlorohydrynowych nie jest wzmocniony maksymalnym dosięciowaniem polimeru. Silnie usięciowane polimery są bowiem bardziej trwałe termicznie i z reguły mniej palne od polimerów mniej usięciowanych.

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych niedogodności i opracowanie sposobu wytwarzania z polieteroli epichlorohydrynowych trudno palnych pianek poliuretanowych o bardzo regularnej strukturze komórkowej oraz o własnościach mechanicznych i termomechanicznych równych lub lepszych od własności pianek poliuretanowych otrzymanych z konwencjonalnych polieteroli, zwłaszcza polieteroli syntezowanych z analogicznych, jak polieterole epichlorohydrynowe, alkoholi wielowodorotlenowych i z tlenu propylenu.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku cel ten można osiągnąć, jeśli do wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych stosuje się mieszaninę polieteroli epichlorohydrynowych z zasadowymi poliolami o $\text{pH} > 7$, korzystnie poliolami zawierającymi wielowodorotlenowe aminy III-rzędowe w stosunku wagowym polieterolu epichlorohydrynowego do polioliu zasadowego jak 99,5:0,5—25:75. Mieszaniny polieteroli epichlorohydrynowych z poliolami zasadowymi zawierają według wynalazku 0,5—75% wagowo polioli zasadowych, co powoduje całkowite zubożenie kwasowości użytego polieterolu epichlorohydrynowego przez polioli zasadowy i wskutek tego proces wytwarzania pianki poliuretanowej według wynalazku przebiega bez zniekształceń, identycznie jak proces otrzymywania pianek z konwencjonalnych polieteroli. Osiąga się przez to optymalne dosięciowanie polimeru uretanowego w piankach, co wraz z równomiernym przebiegiem reakcji poliaddycji izocyjanianowej sprawia, że wytworzone pianki mają regularną strukturę komórkową oraz wykazują własności mechaniczne i termomechaniczne nie ustępujące własnościom, a nawet są lepsze od własności pianek otrzymanych z polioli konwencjonalnych.

Korzystna obecność wielowodorotlenowych amin III-rzędowych w poliolach zasadowych użytych do

mieszania z polieterolami epichlorohydrynowymi podwyższa zawartość azotu w piankach i dodatkowo zmniejsza palność pianek, zwłaszcza pianek zawierających pierścienie aromatyczne. Wskutek tego z dużą łatwością można otrzymać trudno palne bezfosforowe pianki poliuretanowe o wskaźniku tlenowym (według ASTM D2863-70) powyżej 22,5, zaś niewielka obecność fosforu w tych piankach (poniżej 0,6% P) uruchamia efekty synergiczne między P i Cl oraz między P i N w procesach zmniejszania palności pianek, co podwyższa wskaźnik tlenowy pianek do poziomu powyżej 24.

W sposobie według wynalazku do wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych można stosować wyłącznie mieszaniny polieterolu epichlorohydrynowego z poliolem zasadowym, jak i ich kompozycje z konwencjonalnymi poliolami używanymi do produkcji pianek, z dodatkiem typowych środków sieciujących, ewentualnie kompozycje z niewielką zawartością opóźniaczy palenia zarówno typu reaktywnego, jak i addytywnego, korzystnie wykazujących synergiczne współdziałanie z chlorem w procesach opóźniających palenie pianek.

Polieterole epichlorohydrynowe otrzymuje się znanymi sposobami przez poliaddycję epichlorohydryny i/lub mieszanin epichlorohydryny z tlenkami alkenowymi do alkoholi wielowodorotlenowych i/lub fenoli wobec katalizatorów kwaśnych, takich jak BF_3 , kompleksy BF_3 z eterami dwualkilowymi i roztwory tych kompleksów, AlCl_3 , ZnCl_2 , kompleksy BF_3 ze związkami fosforoorganicznymi itp. Jako alkohole wielowodorotlenowe i fenole mogą być użyte: gliceryna, pentaerytryt, trójmetylopropolan, 1,2,6-trójhidroksyheksan, α -metyloglikozyd, sorbitol, glikole, nowolak fenolowo-formaldehadowy, dian itp., oraz ich mieszaniny. Przykłady otrzymywania polieteroli epichlorohydrynowych podano między innymi w opisach patentowych: Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3260867, 3597502, Wielkiej Brytanii nr 1005657, Francji nr 1379825, zgł. pat. nr P-185724 oraz opisie patentowym nr 68773.

Polieterole epichlorohydrynowe są cieczami o lepkości η od 500 do $1,10^6$ cP w 25°C , a ich liczba hydroksylowa LOH wynosi 40—600 mg KOH/g. Zawierają one 5—35% wagowo chloru i wykazują odczyn kwaśny. Z reguły pH ich metanolowo-wodnego roztworu wynosi 1—5.

Jako zasadowe poliole, wykazujące odczyn wyrażony $\text{pH} > 7$, według wynalazku mogą być stosowane polioksyalkilenowane pochodne amin alifatycznych i aromatycznych, alkanoloaminy (trójetanoamina, trójizopropanoloamina itp.), polioksyalkilenowe pochodne alkanoloamin, polioksyalkilenowe pochodne mocznika i melaminy, oksyalkilenowe i polioksyalkilenowe pochodne produktów reakcji fenoli z aldehydami i alkanoloaminami (zasad Mannicha), polioksyalkilenowe pochodne metylołomoczników i metylołomelamin, estry kwasów alkioloaminometylofosfonowych, polioksyalkilenowe pochodne alkoholi wielowodorotlenowych zawierające całość lub część zasadowego katalizatora reakcji oksyalkilenowania pozostałego po procesie ich otrzymywania oraz inne poliole, których $\text{pH} > 7$, ko-

rzystnie zawierające wielowodorotlenowe aminy III-rzędowe.

Przykłady otrzymywania tego typu polioli zasadowych zawarte są w monografii: J. H. Saunders, K. C. Frisch: „Polyurethanes Chemistry and Technology”. T. I., Interscience Publishers, New York 1962 oraz w monografii pod redakcją N. G. Gaylord'a: „Polyethers. Part. I. Polyalkylene Oxide and Other Polyethers”, Interscience Publishers, New York 1963. Wymienione poliole zasadowe są cieczami o lepkości 500—500 tys. cP w 25°C i o liczbie hydroksylowej 50—1800 mg KOH/g. W sposobie według wynalazku szczególnie korzystne jest stosowanie zasadowych polioli o małej lepkości, tj. o lepkości mniejszej od 10 tys. cP w 25°C.

W sposobie według wynalazku mieszanie polieteroli epichlorohydrynowych z poliolami zasadowymi można stosować w kompozycjach z konwencjonalnymi poliolami. Jako konwencjonalne poliole mogą być użyte polieterole i poliestrole zarówno liniowe, jak i rozgałęzione. Jako polieterole mogą być stosowane produkty poliaddycji tlenków alkenowych, takich jak tlenek propylenu, tlenek etylenu itp. lub ich mieszaniny z alkoholami wielowodorotlenowymi i/lub fenolami, takimi jak glikole (etylenowy, propylenowy itp.), gliceryna, trójmetylopropan, 1,2,6-trójhdrokseyheksan, pentaerytryt, α -metyloglikozyd, sorbitol, sacharoza, nowolak fenolowo-formaldehadowy, dian itp. Jako poliestrole mogą być użyte produkty polikondensacji glikoli, trioli, tetrolu lub ich mieszaniny z kwasami dwukarboksylowymi (np. adypinowy, ftalowy) itp., jak również produkty reakcji ϵ -kaprolaktonu z różnymi alkoholami wielowodorotlenowymi (np. glikol, gliceryna, pentaerytryt itp.). Konwencjonalne poliole mają odczyn obojętny lub są nieznacznie kwaśne (pH=5—7). Przykłady otrzymywania tych polioli zawarte są w wymienionych powyżej monografiach oraz w monografii pod redakcją J. M. Buist, H. Gudgeon'a: „Advances in Polyurethane Technology”. Elsevier Publishing Company Ltd., London 1970.

W sposobie według wynalazku, celem uzyskania szczególnie trudno palnych pianek poliuretanowych, można stosować znane opóźniacze palenia, korzystnie wykazujące synergiczne współdziałanie z chlorem w procesie opóźniania palenia. Mogą być użyte opóźniacze palenia typu addytywnego, jak Sb_2O_3 , związki antymonu, związki fosforoorganiczne, np. fosforan trój (β -chloroetylowy) fosforan trójkretylu itp. Można stosować różne opóźniacze palenia typu reaktywnego, jak ester dwuetylowy kwasu N,N-produktu poliaddycji tlenków alkenowych do kwasu -dwu(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonowego, fosforowego itp. Inne przykłady opóźniaczy palenia podano w monografiach: J. W. Lyons: „The Chemistry and Uses of Fire Retardants”. Wiley-Interscience, New York 1970; M. W. Ranney: „Fire Resistant and Flame Retardant Polymers”. Noyes Data Corporation, Park Ridge 1974; C. J. Hilado: „Flammability Handbook for Plastics”. Technomic Publishing Co., Stamford 1969. Związki fosforoorganiczne jako opóźniacze palenia, w sposobie według wynalazku można dodawać do kompozycji poliolo-

wych i/lub do dwu- i poliizocyjanianów, także w trakcie ich produkowania.

Według niniejszego wynalazku kompozycję zawierającą mieszaninę polieterolu epichlorohydrynowego z poliolem zasadowym ewentualnie także z poliolem konwencjonalnym i/lub opóźniaczem palenia, poddaje się reakcji z aromatycznymi dwu- lub poliizocyjanianami wobec katalizatorów, poroforów i środków powierzchniowo czynnych.

Przykładem aromatycznych dwu- i poliizocyjanianów są: dwuizocyjanian tolilenu, 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu, surowy dwuizocyjanian dwufenylometanu, poli(metylenofenylenoizocyjanian) itp. Inne przykłady przydatnych do tego celu dwu- i poliizocyjanianów są zamieszczone w cytowanej uprzednio monografii J. H. Saundersa i K. C. Frischa.

Zgodnie z wynalazkiem korzystny przy otrzymywaniu pianek poliuretanowych stosunek grup NCO/OH wynosi 0,9—1,2. Reakcję wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych prowadzi się wobec typowych katalizatorów poliaddycji izocyjanianowej, takich jak III-rzędowe aminy, kompleksy amin III-rzędowych, związki metaloorganiczne lub mieszaniny tych związków, podane w cytowanej monografii J. H. Saundersa i K. C. Frischa. Jako porofory przy otrzymywaniu pianek poliuretanowych w sposobie według wynalazku mogą być użyte tradycyjne porofory stosowane powszechnie w technologii wytwarzania pianek poliuretanowych. Mogą one być niereaktywne w stosunku do izocyjanianu (np. lotne rozpuszczalniki organiczne, takie jak $CFCl_3$, CF_2Cl_2 itp.) lub reagować z izocyjanianem (np. woda, nitroalkany, kwas borowy itp.).

W sposobie według wynalazku korzystne jest stosowanie środków powierzchniowo czynnych, które oprócz zmniejszenia napięcia powierzchniowego powodują stabilizację pianki w czasie jej tworzenia. Przykłady silikonowych środków powierzchniowo czynnych zamieszczono w cytowanej monografii J. H. Saundersa i K. C. Frischa, zaś przykłady innych środków powierzchniowo czynnych w wydawnictwach, np. firmy Air Products and Chemicals USA (LK-221, LK-332, LK-443).

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w podanych niżej przykładach ujętych w formie tabel poprzedzonych opisem wykonania, w którym części oznaczają części wagowe.

P r z y k ł a d y I—XI. Mieszaninę związków wielowodorotlenowych składającą się z A części polieterolu epichlorohydrynowego i B części poliolu zasadowego, z dodatkiem C części konwencjonalnego poliolu, D części opóźniacza palenia, E części gliceryny, F części trójklorofluorometanu, G części wody, H części środka powierzchniowo czynnego i K części katalizatora, miesza się z L częściami dwu- i poliizocyjanianu. Po 10 sekundach mieszanina mieszaninę reakcyjną wylewa się do formy. Po 48 godzinach sezonowania w temperaturze 25°C otrzymuje się piankę poliuretanową o gęstości pozornej M kg/m³, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu pianki N kg/cm², o wytrzymałości cieplnej według DIN 53424—1964 P°C, o wskaźniku tlenowym według ASTM D 2863-

-70 R₀ O₂, samogasnącą według testu ASTM D 1692-68, o długości odcinka spalonego (według ASTM D 1692-68) S cm, o chłonności wody po 24

godzinach T % objętościowych. Dane liczbowe wyrażone przez symbole A, B, C, D, E, F, G, H, K, L, M, N, P, R, S, T zestawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Skład mieszanin reakcyjnych reakcji poliaddycji izocyjanianowej

Symbol danych liczbowych	Przykłady Wyjaśnienie symboli danych liczbowych	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A	Polieterole epichlorohydrynowe Produkt poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny, LOH=410 Produkt poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny, LOH=495	70	75	75	75	75	—	—	40	20	—	—
		—	—	—	—	—	50	50	—	—	60	30
B	Polirole zasadowe Propylan RF66 (zawiera- jący wielowodorotlenowe aminy III-rzęd.), LOH=485 pH=10,4 Trójetanolamina Propylan A350 (zawiera- jący wielowodorotlenowe aminy III-rzęd.), LOH=500, pH=10,5 Produkt poliaddycji tlenku propylenu do mieszaniny pentaerytrytu i trójeta- nolaminy, LOH=483, pH=12,0 Rokanol P-6-P, LOH=480, pH=8,5	30	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5
		—	25	—	10	—	25	25	—	10	—	—
		—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
C	Polirole konwencjonalne Propylan G310, LOH=540 Propylan G600, LOH=280 Propylan RF33, LOH=495 Propylan RF55, LOH=495 Bypolet 45, LOH=480	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
		—	—	—	—	—	11,5	—	—	25	—	—
		—	—	—	15	—	—	—	—	—	35	65
D	Opóźniacze palenia Propylan P450, LOH=436, %P=8,3 Propylan SF60, LOH=440, %P=12,2 Poliol fosforoorganiczny PCl LOH=376, %P=10,1 Fosforan trój (β-chloro- etylowy) Trójtlenek antymonu	—	—	—	—	—	—	23,9	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	12,8	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
		—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—
E	Gliceryna	—	—	—	—	—	0,8	1,1	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
F	Trójchlorofluorometan	22	22	22	22	22	30	30	22	30	29	31
G	Woda	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	—	—	1,2	—	—	—
H	Środki powierzchniowo czynne Silicone L5340 Rhodorsil Huile 3193	0,5	1,0	1,0	1,0	—	1,2	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	1,0	—	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0
K	Katalizatory DABCO R 8020 Desmorapid PP	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	—	—	1,0	1,0	—	—
		—	—	—	—	—	2,0	1,5	—	—	1,6	1,3
L	Dwu- i poliizocyjaniany Caradate 30 PAPI	125	125	125	125	125	—	—	122	115	132	132
		—	—	—	—	—	127	126	—	—	—	—

Tabela 2

Własności pianek poliuretanowych otrzymanych sposobem według wynalazku

Symbol danych liczbowych	Przykłady Wyjaśnienie symboli danych liczbowych	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
M	Gęstość pozorna, kg/m ³	31,7	32,6	35,0	35,2	35,2	35,4	32,4	34,0	31,2	32,4	33,0
N	Wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu pianki, KG/cm ²	2,63	2,28	2,90	2,20	2,85	2,46	2,72	2,02	2,06	3,3	2,7
P	Wytrzymałość cieplna wg DIN 53424—1964, °C	146,5	140,0	137,5	134,0	138,5	149,0	148,0	145,0	140,0	165,0	160,0
R	Wskaźnik tlenowy wg ASTM D 2863—70, % O ₂	23,1	22,4	12,2	22,3	22,5	24,1	23,3	23,8	22,6	22,2	22,1
S	Palność powierzchniowa wg ASTM D 1692—68, zasięg palenia, cm	2,5	2,5	3,0	2,8	3,2	2,9	3,1	2,3	3,4	3,2	5,0
T	Chłonność wody po 24 h, % obj.	2,3	2,4	2,0	2,2	1,9	2,1	1,95	2,01	2,20	2,0	1,9

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trudno palnych pianek poliuretanowych z polieteroli epichlorohydrynowych przez działanie organicznych dwu- i poliizocyjanianów na związki wielowodorotlenowe, ewentualnie z dodatkiem opóźniaczy palenia, wobec katalizatorów, poroformów i innych środków pomocniczych, **znamienny tym**, że jako związki wielowodorotlenowe stosuje się mieszaninę polieterolu epichlorohydrynowego z poliolami zasadowymi o pH większym

55 od 7, w stosunku wagowym polieterolu epichlorohydrynowego do poliolu zasadowego, jak 99,5:0,5—25:75, ewentualnie w kompozycji z konwencjonalnymi poliolami.

60 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliole zasadowe stosuje się polirole zawierające wielowodorotlenowe aminy III-rzęd.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako polirole zasadowe stosuje się polirole o lepkości poniżej 10 tys. cP w 25°C.