

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

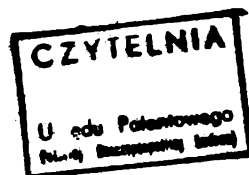
Zgłoszono: 24.08.77 (P. 200458)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.79

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1981

108 961



Int. Cl.² C08G 18/24

Twórcy wynalazku: Leonard Szczepkowski, Andrzej Żmójdzin, Waldemar Nowakowski, Józef Papiński, Stanisław Polak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”, Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianek poliuretanowych na drodze reakcji wielofunkcyjnych izocyjanianów organicznych ze związkami wielowodorotlenowymi w obecności katalizatorów. Proces wytwarzania może być prowadzony w obecności znanych dodatków i substancji modyfikujących lub pomocniczych, takich jak: środki powierzchniowo czynne, porofory, dodatki barwiące, środki zmniejszające palność, wypełniacze itp.

Sposób wytwarzania pianki poliuretanowej na drodze reakcji poliizocyjanianów organicznych ze związkami wielowodorotlenowymi, w obecności katalizatorów jest znany. Zwykle stosuje się też wyżej wymienione dodatki i substancje modyfikujące. Najpoważniejszy jednak wpływ na parametry przetwórcze procesu wytwarzania oraz na własności samego wyrobu wywierają katalizatory.

Znane dotychczas i szerzej stosowane katalizatory stanowią zwykle trzeciorzędowe aminy organiczne, jak: trójalkilaminy, alkilowe pochodne etanoloaminy, N-alkilomorfoliny, mono- lub dwu-alkilopiperazyny oraz 1,4-dwuazabicyklo/2,2,2/-oktan znany pod nazwą „Dabco”. Wymienione tu katalizatory zyskały szerokie zastosowanie przemysłowe. Ponadto literatura fachowa zaleca bardzo wiele rodzajów katalizatorów, które jednakże nie znalazły uznania w praktyce przemysłowej. Większość tych substancji należy do tzw. katalizatorów uniwersalnych, nadających się do wy-

2

twarzania większości typów pianek. Jednak w konkretnych wypadkach, uniwersalność tych związków nie zawsze bywa ich zaletą.

Wadą wymienionych wyżej związków jest m.in. dość przykra woń, która zwykle wykazuje tendencje do uporczywego utrzymywania się jeszcze w początkowym okresie użytkowania pianki. Jest to wada istotna zwłaszcza w wypadku wyrobów codziennego użytku, np. elastycznych pianek odzieżowych. Ponadto wadą większości wymienionych katalizatorów jest ich zbyt mała selektywna aktywność, a w wypadku „Dabco” dodatkowo jeszcze bardzo wysoka cena.

Znane jest również stosowanie jako katalizatorów związków metaloorganicznych, jak np. związków cyny, ołowiu i rtęci. Szczególnie często stosuje się organiczne związki cyny. Główną wadą tych katalizatorów jest dość wysoka ich toksyczność, a ponadto znaczne pogorszenie własności starzeniowych pianek. Dlatego też, zwykle dąży się do ograniczenia ilościowego związków cyny tam gdzie jest to możliwe.

Wreszcie znane jest również, działanie katalityczne 1-etanoloimidazolu, 1-etanolo-2-metyloimidazolu, 1-propanolo-2-metyloimidazolu i 1,2-dwu-metyloimidazolu. Niedogodnością stosowania tych katalizatorów jest stosunkowo mała ich aktywność oraz wyczuwalny zapach pianki.

Obecnie stwierdzono, że niekiedy, w szczególności przy niektórych typach pianek, potrzebne

są katalizatory o bardziej specyficznym, zróżnicowanym działaniu, względnie też ich kompozycje zawierające katalizatory uniwersalne obok katalizatorów specyficznych. Pozwala to uniknąć wielu wymienionych wyżej niedogodności oraz zupełnie niespodziewanie osiągnąć nowe nieuzyskiwane dotąd korzyści techniczne i technologiczne.

Sposób według wynalazku polega na katalizowaniu reakcji wieloizocyjanień ze związkami wielowodorotlenowymi mieszaniną składającą się z 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu oraz związków organicznych cyny przy czym mieszaninę tę stosuje się w ilościach 0,02–5% względem masy spieniającej. Stwierdzono bowiem bardzo silny efekt synergistyczny takiej kompozycji, co pozwala na znaczne ograniczenie ilości katalizatorów, zwłaszcza związków organicznych cyny. Poza tym stosowanie takiego zestawu katalizatorów prowadzi do uzyskania pianek o lepszych własnościach, a w szczególności zaś pianek o wyższych parametrach wytrzymałości mechanicznej oraz lepszej odporności na starzenie. Już samo zmniejszenie ilości związków cyny jest oczywiście korzystne i ma wpływ na wolniejszy proces starzenia, lecz zaskakujący jest fakt, że obecność 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu przeciwdziała destrukcyjnej działalności związków cyny; które bez tego czynnika miałyby silniejszy wpływ na starzenie się pianki.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku gdy stosunek wagowy użytego 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu do związku organicznego cyny wynosi 1 lub powyżej jedności.

Tradycyjne katalizatory a zwłaszcza takie jak „Dabco” lub N,N-dwumetyloetanoloamina używane są łącznie ze związkami cyny, a ponadto muszą być stosowane w ściśle odmierzonych ilościach i przy zachowaniu idealnego reżimu tech-

nologicznego to znaczy czasów wzrostu i żelowania. Ponadto ilości dozowanych katalizatorów dostosowane muszą być do średniego ciężaru cząsteczkowego użytego poliestru, przy czym margines tolerancji technologicznej jest bardzo mały. Ponieważ jednak urządzenia do produkcji pianki w sposób ciągły pozwalają tylko na osiągnięcie umiarkowanej precyzji dozowania oraz przesuwu taśmy, ilość katalizatorów i wzajemny ich stosunek może różnić się lokalnie. Kompozycje katalizatorów, które mogły być nawet dobrze dobrane i mieć doskonałą użyteczność w wypadku precyzyjnego dozowania, nie mogą być stosowane w warunkach produkcji fabrycznej z powodu istniejących zawsze odchyleń w utrzymywaniu żądanych parametrów.

Stosowanie sposobu według wynalazku, polegającego na zmianie stężenia katalizatorów oraz zmianie proporcji katalizatora imidazolowego w stosunku do składnika, zawierającego organiczne związki cyny jak też i różnorodny ciężar cząsteczkowy wyjściowego poliestru, mają zaskakująco mały wpływ na jakość pianki poliuretanowej. Inaczej mówiąc, kompozycja katalizatorów według wynalazku charakteryzuje się wyjątkowo dużą tolerancją na drobne zmiany składu występujące często w warunkach produkcyjnych, co pozwala na uniknięcie zaburzeń w przebiegu procesu produkcyjnego oraz w strukturze pianki. Własności tej nie posiadały stosowane dotąd katalizatory. Przykładowo zakres stosowania dwu-/2-dwumetyloaminoetylo/eteru wynosi 0,1 do 0,15 cząstek wagowych /100 cząstek wagowych poliestru; N,N-dwumetyloaminoetanoloaminy od 0,3 do 0,6 cząstek wagowych natomiast dla 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu wynosi od 0,2 do 0,9 cząstek wagowych / 100 cząstek wagowych poliestru.

Istotne znaczenie ma również fakt, że zmniejszenie zużycia katalizatora cynoorganicznego, spo-

Tablica 1

Składniki wyjściowe /cząstki wagowe/	Rodzaj pianki					
	A		B		C	D
Poliester /Mcz=2000, L _{OH} =46/	100	100	100	100	—	—
Poliester /Mcz=5000, L _{OH} =30/	—	—	—	—	100	100
Środek powierzchni. czynny	0,7	0,7	0,5	0,5	1,0	1,0
1- β -cyjanoetylo/2-metyloimidazol	0,3	0,35	0,4	0,5	1,5	1,5
Oktanian cynawy	0,3	0,25	0,2	0,12	0,1	—
Freon	2,0	2,0	1,0	—	—	—
Woda	3,5	3,5	2,8	2,8	2,5	2,5
Trójetanoloamina	—	—	—	—	1,5	5,0
Toluilenodwuzocyjanień	43,5	43,5	37,6	37,2	35,5	65,0 *
Gęstość pianki /KG/m ³ /	24,2	25,6	36,8	38,4	34,4	65,4
Twardość /KG/	12,4	13,1	16,3	21,8	—	—
Wytrzymałość na rozciąganie /KG/cm ² /	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	0,8
Wydłużenie przy zerwaniu /%/	260	280	280	220	200	80
Elastyczność /%/	42	44	52	53	63	48
Odształcenie trwałe /%/	5	3	3	3	4	6
Zapach	bez	bez	bez	bez	bez	bez

*/ Użyto poliizocyjanieńopolifenylenometan zamiast toluilenodwuzocyjanień.

wodowane efektem synergistycznych — zwłaszcza w zakresie działania żelującego przy zastosowaniu 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu prowadzi do wyższej odporności termicznej i hydrolitycznej otrzymanych pianek poliuretanowych. Ponadto zmniejszenie ilości związków cyny jest również korzystne ze względów toksykologicznych — zwłaszcza, że sam 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazol jest zupełnie wygodnym związkiem do praktyki produkcyjnej. Składnik ten wyróżnia się bardzo małą lotnością oraz wysoką temperaturą zapłonu /około 150°C/.

Sposób według wynalazku nadaje się do produkcji wszelkich rodzajów pianek, a zwłaszcza elastycznych blokowych, formowanych, półsztywnych i wysokoelastycznych.

Sposób według wynalazku obrazują następujące przykłady.

Przykład I. 100 części wagowych o właściwościach podanych w tablicy Nr 1 miesza się z toluilenodwuwizocyjanianem, zawierającym 80% wagowych izomeru 2,4 i 20% wagowych izomeru 2,6 oraz z następującymi dodatkami: środek powierzchniowoczynny; porofory; woda i tróchlorofluorometan oraz katalizatory 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazol i oktanian cynawy.

Po dokładnym wymieszaniu, zawartość przelewa się do formy, w której następuje wzrost pian-

ki. Uformowaną piankę poddaje się wygrzaniu w temperaturze 140°C a następnie kondycjonowaniu w temperaturze 25°C przy wilgotności względnej 65%. Następnie wycina się kształtki celem wykonania badań jakościowych. Stosowane propozycje dla otrzymania poszczególnych typów pianek, jak również zestawienie najważniejszych właściwości produktów podano w tablicy nr 1. Przy czym A — oznacza piankę blokową elastyczną, B — piankę elastyczną, C — piankę wysoko elastyczną, D — piankę półelastyczną.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowych na drodze reakcji mieszaniny zawierającej składnik poliwdorotlenowy, organiczne poliizocyjaniany, środki pomocnicze oraz katalizatory, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się system katalityczny zawierający 1- β -cyjanoetylo/2-metyloimidazol w ilości 0,01—4% wagowych względem masy spieniającej oraz organiczne związki cyny w ilościach 0,01 do 1% wagowych względem masy spieniającej przy czym stosunek wagowy użytego związku organicznego cyny względem 1- β -cyjanoetylo/-2-metyloimidazolu jest równy a najlepiej mniejszy od jedności.