



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

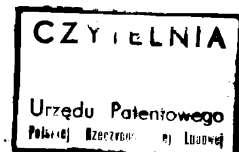
Int. Cl.³ C08G 18/16

Zgłoszono: 05.05.79 (P. 215433)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Henryk Maślowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza im. J. J. Sniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych zawierających ugrupowania karboduimidowe metodą jednostopniową.

Podczas wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w masie reakcyjnej przebiega szereg reakcji chemicznych. Podstawowe znaczenie ma reakcja poliizocyjanianu z poliolem oraz reakcja trimeryzacji poliizocyjanianu. Ponadto mogą przebiegać równocześnie reakcje prowadzące do utworzenia wiązań alofanianowych, biuretowych i w zależności od składu układu katalitycznego wiązań karboduimidowych.

W polskim opisie patentowym nr 101798 omówiono stosowane w syntezie pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych wieloskładnikowe układy katalityczne oparte głównie o katalizatory aminowe. Pianki poliuretanowe lub poliuretanowo-poliizocyjanurowe zawierające wiązania karboduimidowe otrzymuje się wzbogacając układy katalityczne o aktywne katalizatory reakcji tworzenia karboduimidów. Do najaktywniejszych katalizatorów reakcji tworzenia karboduimidów należą tlenki i siarczki fosfolenów i fosfolanów (opisy patentowe USA: 3723364, 3657161, 3755242, 3852101 i 3929733), 1,3,5-trój/N,N-dwualkiloaminoalkileno-s-sześciowodorotriazyny/ opis patentowy brytyjski nr 1377800, opis patentowy USA nr nr: 3766103, 3772217, 3922238), fosfiny i ich pochodne (opisy patentowe USA nr nr: 3761502 i 3862989) i enaminy (opisy patentowe nr nr USA: 3933699). Jako katalizatora trimeryzacji używa się również octanu potasu (opisy patentowe NRD nr nr: 100273 i 100274, brytyjskie 1343581 i 1404822). Najczęściej stosuje się go w technologii wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w postaci roztworów wodnych (opisy patentowe NRD nr nr: 100273 i 100274). Korzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie octanu potasu w postaci roztworu w małowiskotowym diolu np. glikolu dwupropylenowym (opis patentowy brytyjski 1318925) lub w postaci roztworu w polioliu (opis patentowy brytyjski 1343581). Omawiane sposoby wprowadzania octanu potasu do kompozycji poliuretanowej ograniczają zastosowanie jego roztworów w praktyce.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych zawierających wiązania karboduimidowe metodą jednostopniową. Odpowiednie zsynchronizowanie szybkości przebiegających reakcji poliizocyjanianu z poliolem, trimeryzacji poliizocyjanianu i tworzenia karboduimidów uzyskuje się przez odpowiedni dobór układu katalitycznego, jego składu ilościowego i jakościowego. Sposób przygotowania układu katalitycznego według wynalazku eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników dla poszczególnych składników układu. Uwzględnienie octanu potasu wiąże się z jego dostępnością na rynku oraz ceną.

Istota wynalazku polega na tym, że sposób wytwarzania pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej przebiega w obecności układu katalitycznego sporządzonego w temperaturze od 293 do 353 K, najkorzystniej od 313 do 343 K, przy czym w skład układu katalitycznego wchodzi octan potasu w ilości od 0,20 do 0,60, najkorzystniej od 0,30 do 0,50, trójetylenodwuamina w ilości od 0,15 do 0,40 i 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyna w ilości od 0,05 do 0,25 mola na 1 mol N-N/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu a cały układ katalityczny stosuje się w ilości od 5 do 12 części wagowych na 100 części wagowych poliizocyjanianu.

Pianki poliuretanowo-izocyjanurowe zawierające wiązania karbodwuimidowe, wytwarzane są przy stosunku równoważnikowym polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu do polieterolu od 1-2 do 10:1, korzystnie 2,5:1 do 6:1 w obecności kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego i monofluorotrójchlorometanu w temperaturze 283 do 300 K, korzystnie 293 ± 2 K.

Zaletą wynalazku jest technicznie prosty jednostopniowy proces wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych uwzględniający układ katalityczny sporządzony bez konieczności stosowania rozpuszczalnika poszczególnych składników układu katalitycznego. Otrzymane sposobem według wynalazku pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe posiadają wyższą odporność termiczną i niższą palność niż konwencjonalne pianki poliuretanowe.

Sposób według wynalazku zilustrowano następującymi przykładami:

Przykład I. (w częściach wagowych).

A. Układ katalityczny sporządza się przez rozpuszczenie w temperaturze 333 K 39,26 drobno zmielnego bezwodnego octanu potasu i 22,434 trójetylenodwuaminy w mieszaninie 206 N-/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu i 21,9 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny.

B. Przedmieszkę sporządzoną przez dokładne wymieszanie 100 polioksypropylenowanego sorbitolu o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 490$ mg KOH/g, 11,988 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 38,479 układu katalitycznego podanych zgodnie z punktem A i 119,88 monofluorotrójchlorometanu energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z 599,4 polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu o procentowej zawartości grup izocyjanianowych —NCO 31,0%. Dobrze wymieszaną kompozycję szybko wylewa się do otwartej formy, w której następuje swobodny wzrost pianki. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej $25,34 \text{ kg/m}^3$, kruchości 35,82% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 181,62 kPa i temperaturze mięknięcia 499,5 K (DIN 53424). Analiza pianki w podczerwieni techniką bromku potasu potwierdziła obecność wiązań: uretanowego 1730 cm^{-1} , izocyjanurowego 1720–1690 i 1420–1410 cm^{-1} i karbodwuimidowego 2120 cm^{-1} .

Przykład II. (w częściach wagowych).

Przedmieszkę sporządzoną przez dokładne wymieszanie 100 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{OH} = 490$ mg KOH/g, 11,988 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 67,338 układu katalitycznego według punktów podanych w punkcie A (przykład I) i 119,88 monofluorotrójchlorometanu energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z 599,4 polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu o zawartości grup —NCO 31,0%. Wymieszaną kompozycję szybko wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej $23,91 \text{ kg/m}^3$, kruchości 41,21% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 180,44 kPa i temperaturze mięknięcia 480,5 K (DIN 53424).

Analiza techniką bromku potasu w podczerwieni stwierdza obecność następujących wiązań: uretanowego 1730 cm^{-1} , izocyjanurowego 1720–1690 i 1420–1410 cm^{-1} i karbodwuimidowego 2120 cm^{-1} .

P r z y k ł a d III. (w częściach wagowych)

A. Układ katalityczny sporządza się przez rozpuszczenie w temperaturze 333 K 39,26 drobno zmielnego bezwodnego octanu potasu i 22,434 trójetylenodwuaminy w mieszaninie 206 N-/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu i 43,8 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny.

B. Przedmieszkę sporządzoną przez dokładne wymieszanie 100 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{OH} = 490$ mg KOH/g, 11,988 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 41,386 układu katalitycznego według pp. A i 119,88 monofluorotrójchlorometanu energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z 599,4 polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu o zawartości grup —NCO 31,0%. Dobrze wymieszaną kompozycję szybko wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej $24,34 \text{ kg/m}^3$, kruchości 38,93% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 165,54 kPa i temperaturze mięknięcia 492,2 K (DIN 53424). W widmie pianki w podczerwieni obecne są pasma charakterystyczne dla wiązania uretanowego 1730 cm^{-1} , izocyjanurowego 1720–1690 i 1420–1410 cm^{-1} oraz karbodwuimidowego 2120 cm^{-1} .

Przykład IV. (w częściach wagowych).

A. Układ katalityczny sporządza się przez rozpuszczenie w temperaturze 343 K 39,26 drobno zmielonego bezwodnego octanu potasu i 37,02 trójetylenodwuaminy w mieszaninie 206 N-/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu i 21,9 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny.

B. Przedmieszkę sporządzoną przez dokładne wymieszanie 100 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{OH} = 490$ mg KOH/g, 11,988 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 40,459 układu katalitycznego według podanego punktu A i 119,88 monofluorotrójchlorometanu energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z 599,4 polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu o zawartości grup $-NCO$ 31,0%. Wymieszaną kompozycję szybko wylewa się do otwartej formy, w której następuje swobodny wzrost pianki. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej $23,66 \text{ kg/m}^3$, kruchości 44,50% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 181,88 kPa i temperaturze mięknięcia 505,2 K (DIN 53424). Analiza pianki w podczerwieni potwierdza obecność wiązania uretanowego 1730 cm^{-1} , izocyjanurowego $1720\text{--}1690$ i $1420\text{--}1410 \text{ cm}^{-1}$ oraz karbodwuimidowego 2120 cm^{-1} .

Przykład V. (w częściach wagowych).

A. Układ katalityczny sporządza się przez rozpuszczenie w temperaturze 333–343 K 39,26 drobno zmielonego bezwodnego octanu potasu i 30,29 trójetylenodwuaminy w mieszaninie 206 N-/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu i 21,9 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny.

B. Przedmieszkę sporządzoną przez dokładne wymieszanie 100 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{OH} = 490$ mg KOH/g, 14,38 kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 47,368 układu katalitycznego według pp. A i 143,8 monofluorotrójchlorometanu energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z 719,285 polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu o zawartości grup $-NCO$ 31,0%. Dobrze wymieszaną kompozycję szybko wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej $24,52 \text{ kg/m}^3$, kruchości 43,07% (ASTM C-421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 176,13 kPa i temperaturze mięknięcia 510,9 K (DIN 53424).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych zawierających wiązania karbodwuimidowe przy stosunku równoważnikowym polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu do polieterolu od 1,2 do 10 : 1, najkorzystniej od 2,5 : 1 do 6 : 1 w obecności kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego i monofluorotrójchlorometanu, w reakcji polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianu z polieterolem w temperaturze od 283 do 300 K, najkorzystniej 293 ± 2 K, **znamienny tym**, że przebiega w obecności układu katalitycznego sporządzonego w temperaturze od 293 do 353 K, najkorzystniej od 313 do 343 K, przy czym w skład układu katalitycznego wchodzi octan potasu w ilości od 0,20 do 0,60, najkorzystniej od 0,30 do 0,50, trójetylenodwuamina w ilości od 0,15 do 0,40 i 1,3,5-trójetanolosześciowodoro-s-triazyna od 0,05 do 0,25 mola na 1 mol N-/N',N'-dwuetanoloaminometyleno/karbaminianu etylu a cały układ katalityczny stosuje się w ilości od 5 do 12 części wagowych na 100 części wagowych poliizocyjanianu.