

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97 742

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.03.76 (P. 188232)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP

C08g 22/36

Int. Cl.²

C08G 18/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Leonard Szczepkowski, Henryk Maślowski,
Bogusław Czupryński, Stanisław Hernacki, Józef Papiński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania przedmieszek do pianek termoodpornych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przedmieszek do pianek termoodpornych.

Pianki termoodporne stanowią dość istotne rozszerzenie zastosowania poliuretanów i dotyczą głównie wykorzystania ich jako tworzywa konstrukcyjno-izolacyjnego z przeznaczeniem do ciągłej pracy w temperaturach od 130°C do 180°C. Dotychczas stosowane pianki termoodporne otrzymuje się metodą prepolimerową lub jednostopniową na drodze reakcji poliizocyjanianopolifenylenometanów ze związkami wielowodorotlenowymi przy nadmiarze grup NCO do OH będącym w zakresie do 10 : 1 w stosunku stechiometrycznym. Ważnym momentem w technologii wytwarzania pianki termoodpornej jest dobór odpowiedniego układu katalitycznego gwarantującego żądany przebieg reakcji spieniania i żelowania oraz utworzenie wiązań izocyjanurowych względnie karbodwuimidowych wykazujących wyższe odporności na działanie podwyższonej temperatury.

Znane są kompozycje katalityczne dotyczące układów wieloskładnikowych i obejmują mieszaniny 2,4,6-trój/dwualkanoloamino/-s-triazyn z 1,3,5-trój/dwualkiloaminoalkilo/-sześciowodoro-s-triazyną według opisu patentowego RFN nr 1694214 bądź też mieszanina tych związków z 2,4,6-trój/alkanoloamino/-s-triazyną według opisu patentowego RFN nr 2209021. Zadawalające efekty poprawy termostabilności pianki można osiągnąć stosując w charakterze katalizatora 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenol w mieszaninie z octanem potasu według brytyjskiego opisu patentowego nr 1318925. Istotne modyfikacje pianki termoodpornej w aspekcie poprawy parametrów wytrzymałościowych osiągnięto przy użyciu kompozycji złożonej z mieszaniny III-rzędowej aminy alifatycznej i związków epoksydowych według opisu patentowego USA nr 3676380.

Wymienione sposoby otrzymywania pianek termoodpornych dają możliwości uzyskania wyrobów o wymaganych odpornościach temperaturowych jedynie w metodzie jednostopniowego spieniania. Otrzymanie jednakże stabilnych przedmieszek do tego typu pianek nie zawsze daje pozytywne efekty zarówno w sensie uzyskania trwałej stabilności przedmieszek bądź też stałości parametrów wytwarzania pianki jak również oczekiwanych właściwości fizyko-mechanicznych otrzymywanych wyrobów. Stąd też niektóre z wymienionych sposobów posiadają dość ograniczone możliwości szerszego ich stosowania.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie nowego sposobu wytwarzania przedmieszek do pianek termoodpornych.

Istota wynalazku polega na tym, że stosuje się układ katalityczny będący mieszaniną N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny z 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu użytych względem siebie w stosunkach wagowych od 1 : 20 do 20 : 1, przy czym wymienioną kompozycję katalityczną stosuje się korzystnie w mieszaninie z tradycyjnymi katalizatorami jak na przykład trójetylenodwuamina, związkami organicznymi cyny. Układ katalityczny N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny i 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu stosuje się zarówno w przedmieszkach jak również w metodzie jednostopniowego spieniania.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że zapewnia on otrzymanie wyrobów poliuretanowych odpornych na podwyższone temperatury zarówno metodą spieniania jednostopniowego, bądź też metodą ale z uprzednio magazynowanych przedmieszek, przy czym stosowane przedmieszki wykazują dobre stabilności w czasie magazynowania.

Sposób otrzymywania stabilnych przedmieszek do wytwarzania termoodpornych pianek poliuretanowych według wynalazku zobrazowano poniższymi przykładami.

P r z y k ł a d I. Do 300 części wagowych polieterolu o liczbie hydroksylowej 485 dodaje się silnie mieszając 6 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyalkilenowego, 2,4 części wagowe trójetylenodwuaminy, 4,5 części wagowe N,N-dwumetyloetanolaminy, 22,5 części wagowych 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu oraz 90 części wagowych tróchlorofluorometanu. Mieszaninę całkowicie homogenizuje się oraz poddaje się badaniom stabilności zarówno samej przedmieszki jak również i właściwości pianki otrzymanej w różnych okresach magazynowania przedmieszki. Uzyskane wyniki ilustruje poniższe zestawienie. Przedstawione właściwości pianki uzyskano na drodze zmieszania 1/3 tej przedmieszki z 150 częściami wagowymi poliizocyjanianopolifenylenometanu.

Okres magazynowania przedmieszki

	0 dni	30 dni	60 dni
Lepkość przedmieszki w 25°C (cP)	430	630	720
Gęstość pianki (kg/m ³)	39,2	43,7	56,3
Wytrzymałość pianki na ściskanie (kG/cm ²)	2,6	3,0	3,8
Zmiana wymiarów pianki w 110°C (%)	0,6	—	0,8

Przykład ten wskazuje na możliwości uzyskania pianki termoodpornej przy użyciu 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu, przy czym istnieje dość zauważalny postęp zmian właściwości przedmieszki i pianki.

P r z y k ł a d II. Proces prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zwiększa się ilość tróchlorofluorometanu do 180 części wagowych oraz zastosowano nowy układ katalityczny o składzie: 1,3 części wagowych trójetylenodwuaminy, 4,5 części wagowych N,N-dwumetyloetanolaminy, 15 części wagowych 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu oraz 15 części wagowych N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny. Postępując identycznie jak poprzednio uzyskano następujące rezultaty:

Okres magazynowania przedmieszki

	0 dni	30 dni	60 dni
Lepkość przedmieszki w 25°C (cP)	204	206	210
Gęstość pianki (kg/m ³)	21,8	28,2	28,9
Wytrzymałość na ściskanie (kG/cm ²)	1,9	1,9	2,1
Zmiana wymiarów pianki w 110°C (%)	0,8	—	0,8

Przykład ten wskazuje na możliwość uzyskania przedmieszki dla pianki termoodpornej o wymaganych stabilnościach zarówno przedmieszki jak również i stałych właściwości użytkowych pianki.

P r z y k ł a d III. Proces prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I, stosując do przygotowania przedmieszki 300 części wagowych polieterolu, 6 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 4,5 części wagowych fosforanu trój/beta chloroetylowego, 2,4 części wagowych trójetylenodwuaminy, 2,2 części wago-

wych N,N-dwumetyloetanolaminy, 30 części wagowych 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu, 22 części wagowych N,N',NN''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny, 0,7 części wagowych oktenianu cynawego oraz 180 części wagowych tróchlorofluorometanu. Badając właściwości przedmieszki w czasie magazynowania oraz parametry fizyko-mechaniczne pianki uzyskuje się następujące wyniki:

Okres magazynowania przedmieszki

	0 dni	30 dni	60 dni
Lepkość przedmieszki w 25°C (cP)	220	330	470
Gęstość pianki (kg/m ³)	21,8	25,3	35,0
Wytrzymałość pianki na ściskanie (kG/cm ²)	1,4	1,6	2,0
Zmiana wymiarów pianki w 110°C (%)	1,6	—	0,8

Przykład ten wskazuje na możliwość otrzymania przedmieszki o zmniejszonej stabilności podczas magazynowania opartej na układzie katalitycznym 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu i N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny z dodatkiem związków cynoorganicznych.

Przykład IV. Do 100 części wagowych polieterolu o liczbie hydroksylowej 510 dodaje się kolejno silnie mieszając 1,5 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyalkilenowego, 20 części wagowych tróchlorofluorometanu oraz układ katalityczny o składzie: 10 części wagowych 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu, 2 części wagowe N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny. Po całkowitym shomogenizowaniu próbki dodaje się 260 części wagowych poliizocyjanianopolifenylenometanu i przelewa do formy papierowej. Uzyskana pianka przy czasie kremowania 11 sekund w czasie wzrostu 70 sekund, czasie żelowania 72 sekund charakteryzuje się następującymi właściwościami: gęstość pozorna 56 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie 2,9 kG/cm², zmiana wymiarów liniowych w 110°C wynosi 0,5%. Przykład ten wskazuje na możliwość uzyskania pianki o podwyższonych odpornościach termicznych metodą jednostopniowego spieniania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przedmieszek do pianek termoodpornych na drodze reakcji wieloizocyjanianów organicznych ze związkami wielowodorotlenowymi, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się układ katalityczny będący mieszaniną N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny z 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu użytych względem siebie w stosunkach wagowych od 1 : 20 do 20 : 1, przy czym wymienioną kompozycję katalityczną stosuje się korzystnie w mieszaninie z tradycyjnymi katalizatorami, takimi jak trójetylenodwuamina, związkami organicznymi cyny.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że układ katalityczny N,N',N''-trójetanolosześciowodoro-s-triazyny i 2,4,6-trój/-dwumetyloaminometylo/fenolu stosuje się zarówno w przemieszkach jak również w metodzie jednostopniowego spieniania.