



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

114 623

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

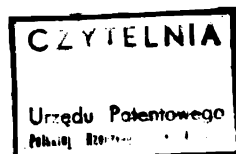
Int. Cl.² C08G 18/14

Zgłoszono: 09.04.79 (P. 214810)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 01.07.1982



Twórcy wynalazku: Henryk Masłowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński

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

**Sposób wytwarzania pianek
poliuretanowo-poliizocyjanurowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych metodą jedno-stopniową z wykorzystaniem krajowego technicznego tolilennodwizocyjanianu występującego pod nazwą Izocyn TSA.

Powszechnie do wytwarzania sztywnych pianek poliizocyjanurowych, poliuretanowo-poliizocyjanurowych i poliuretanowych stosuje się poliizocyjaniany, będące produktami fosgenowania technicznego produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym w środowisku kwaśnym. Zastosowanie opisanego poliizocyjanianu do wytwarzania pianek poliizocyjanurowych z podaniem jego szczegółowego składu opisano w patencie USA 3644232.

Tolilennodwizocyjanian stosowany jest powszechnie do wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych w sporadycznych przypadkach i to najczęściej w mieszaninie z polimetylenopolifenilenopoliizocyjanianem do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych. W czasie fosgenowania tolilennodwuaminy podczas oddestylowywania rozpuszczalnika i destylacji tolilennodwizocyjanianu powstaje pewna ilość substancji smolistych, które nie mają praktycznego zastosowania. W skład substancji smolistych wchodzi głównie produkty uboczne reakcji fosgenowania — polimoczniki powstałe w reakcji tolilennodwizocyjanianu z niecałkowicie zfosgenowaną tolilennodwuaminą, oraz dimery, trimery i karbodwuamidy powstałe w czasie rozdestylowywania mieszaniny poreakcyjnej.

Prowadzone są również prace badawcze nad wykorzystaniem nieoczyszczonego od substancji smolistych toli-

2

lennodwizocyjanianu do wytwarzania pianek poliuretanowych. Oczyszczoną od rozpuszczalnika mieszaninę produktów fosgenowania tolilennodwuaminy o równoważniku 90 + 125 wykorzystuje się do wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych (wg opisu pat. USA 3756970). Surowy tolilennodwizocyjanian po wstępnym wygrzaniu z kwasem mrówkowym w ilości 0,1–4% w temperaturze 423–473 K używa się do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych (wg opisu pat. 3887502). W syntezie żywic poliuretanowych stosuje się również surowy tolilennodwizocyjanian po aktywacji aminami III i II rzędowymi alkanoloaminami w temperaturze 423–523 K (wg opisu pat. jap. 13032).

Tego typu izocyjanian wykorzystuje się również do wytwarzania elastomerów (opis patentowy 106308). Znana jest do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych poliizocyjanianem techniczna mieszanina produktów fosgenowania tolilennodwuaminy po wydestylowaniu rozpuszczalnika i częściowym oddestylowaniu tolilennodwizocyjanianu (opis patentowy 110484). Stabilizowany fosforanem trój(2-chloroetylowym) roztwór substancji smolistych w tolilennodwizocyjanianie nazwano Izocynem TSA. Opracowana technologia pozwala na bezodpadową produkcję czystych tolilennodwizocyjanianów oraz Izocynu TSA, który może być w pełni wykorzystany. Dotychczas otrzymywane sztywne pianki poliuretanowe z wykorzystaniem Izocynu TSA posiadają niską odporność termiczną.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzysta-

niem Izocynu TSA. Atrakcyjne właściwości fizyko-mechaniczne pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych otrzymywanych metodą jednostopniową osiąga się przez odpowiedni dobór surowców i układu katalitycznego. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają wyższą odporność termiczną, wyższą temperaturę mięknięcia, niższą palność i wyższą stabilność wymiarów.

Istota wynalazku polega na tym, że w reakcji z polieterolem w temperaturze 286–300 K, najkorzystniej 293 ± 2 K, jako poliizocyjanian stosuje się mieszaninę produktów fosgenowania tolilennodwuaminy stabilizowaną, po wydestylowaniu rozpuszczalnika i części tolilennodwuizocyjanianu, fosforanem trój(2-chloroetylowym) samodzielnie lub w mieszaninie z polimetylenopolifenilenopolizocyjanianem w stosunku równoważnikowym od 10:1 do 1:1, a w skład układu katalitycznego wchodzi octan potasu w ilości od 0,003 do 0,03 mola, trójetylenodwuaminy w ilości od 0,003 do 0,03 mola i węglan potasu w ilości 0,001 do 0,008 mola na równoważnik poliizocyjanianu przy czym, octan potasu i trójetylenodwuaminę stosuje się w postaci 33% roztworów w glikolu dwuetylenowym a węglan potasu w postaci 50% roztworu wodnego.

Zaletą wynalazku jest technicznie prosty jednoetapowy sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych o podwyższonej odporności termicznej w stosunku do sztywnej pianki poliuretanowej. Sposób według wynalazku pozwala na pełne wykorzystanie mieszaniny produktów fosgenowania tolilennodwuaminy w produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Pianki te powinny znaleźć szerokie zastosowanie jako izolacje termiczne w ciepłownictwie. Omawiany sposób zilustrowano następującymi przykładami.

Przykład I. 403 części wagowych mieszaniny składającej się z 280 części wagowych Izocynu TSA o procentowej zawartości grup —NCO 26,81% i 123 części wagowych polimetylenopolifenilenopolizocyjanianu o zawartości grup —NCO 30,5% energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z przedmieszką sporządzoną z 100 części wagowych polioksypropylenowanej sacharozy o $L_{OH} = 495$ mg KOH/g, 8,20 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego 15,8 części wagowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 18,2 części wagowych 33% roztworu trójetylenodwuaminy w glikolu dwuetylenowym, 3,6 części wagowych 50% roztworu węglanu potasu w wodzie i 59,0 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wlewa się szybko do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o gęstości pozornej 32,73 kg/m³ (PN—72/C—89046), kruchości 56,14% (ASTM C—421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 184,37 K Pa (PN—73/C—89071), wskaźniku tlenowym 24,8% (PN—76/C—89020) i temperaturze mięknięcia przy naprężeniu ściskającym 515 K (DIN—53424).

Przykład II. 420 części wagowych Izocynu TSA o zawartości grup —NCO 26,81% energicznie miesza się w

temperaturze 293 ± 2 K z przedmieszką sporządzoną z 80 części wagowych polioksypropylenowanej sacharozy o $L_{OH} = 495$ mg KOH/g 62 części wagowych polioksypropylenowanej gliceryny o $L_{OH} = 160$ mg KOH/g, 20 części wagowych technicznego eteru dwuglicydowego 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)-propanu o zawartości grup epoksydowych 28,5% 8,2 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolio ksyetylenopolioksypropylenowego 7,8 części wagowych roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 18,2 części wagowych 33% roztworu trójetylenodwuaminy w glikolu dwuetylenowym, 3,7 części wagowych 50% roztworu węglanu potasu w wodzie i 62 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Powstaje pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa o gęstości pozornej 27,06 kg/m³ (PN—72/C—89046), kruchości 42,72% (ASTM C—421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 169,16 kPa (PN—73/C—89071), wskaźniku tlenowym 25,8% (PN—76/C—89020) i temperaturze mięknięcia przy naprężeniu ściskającym 495,5 K (DIN—53424).

Przykład III. 420 części wagowych TSA o zawartości grup —NCO 26,81% energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z przedmieszką sporządzoną z 60 części wagowych polioksypropylenowanej sacharozy o $L_{OH} = 495$ mg KOH/g, 124 części wagowych polioksypropylenowanej gliceryny o $L_{OH} = 160$ mg KOH/g 8,2 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 15,8 części wagowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 18,2 części wagowych 33% roztworu trójetylenodwuaminy w glikolu dwuetylenowym, 3,7 części wagowych 50% roztworu węglanu potasu w wodzie i 21 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Powstaje pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa o gęstości pozornej 44,72 kg/m³ (PN—72/C—89046), kruchości 16,01% (ASTM C—421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu 308,91 K Pa (PN—73/C—89071), wskaźniku tlenowym 25,0% (PN—76/C—89020) i temperaturze mięknięcia przy naprężeniu ściskającym 462 K (DIN—53424).

Przykład IV. 409 części wagowych mieszaniny składającej się z 335,6 części wagowych Izocynu TSA o zawartości grup —NCO 26,81% i 73,8 części wagowych polimetylenopolifenilenopolizocyjanianu o zawartości grup —NCO 30,5% energicznie miesza się w temperaturze 293 ± 2 K z przedmieszką sporządzoną z 60 części wagowych polioksypropylenowanej sacharozy o $L_{OH} = 495$ mg KOH/g, 124 części wagowych polioksypropylenowanej gliceryny o $L_{OH} = 160$ mg KOH/g, 8,2 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolio ksypropylenowego, 15,8 części wagowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 18,2 części wagowych 33% roztworu trójetylenodwuaminy w glikolu dwuetylenowym, 3,7 części wagowych 50% roztworu węglanu potasu w wodzie i 20 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wylewa się do otwartej formy, w której swobodnie spie-

nia się. Powstaje pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa o gęstości pozornej $43,71 \text{ kg/m}^3$ (PN—72/C—89046), kruchości 17,86% (ASTM C—421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu $283,41 \text{ kPa}$ (PN—73/C—89071), wskaźniku tlenowym 24,4% (PN—76/C—89020) i temperaturze mięknięcia przy naprężeniu ściskającym $463,5 \text{ K}$ (DIN—53424).

Przykład V. 700 części wagowych TSA o zawartości grup —NCO 26,81% energicznie miesza się w temperaturze $293 \pm 2 \text{ K}$ z przedmieszką sporządzoną z 60 części wagowych polioksypropylenowanej sacharozy o $L_{\text{OH}} = 495 \text{ mg KOH/g}$, 124 części wagowych polioksypropylenowanej gliceryny o $L_{\text{OH}} = 160 \text{ mg KOH/g}$, 14 części wagowych kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, 26,34 części wagowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu dwuetylenowym, 30,34 części wagowych 35% roztworu trójetylenodwuaminy w glikolu dwuetylenowym, 6,16 części wagowych 50% roztworu węglanu potasu w wodzie i 35 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Otrzymaną kompozycję wlewa się do otwartej formy, w której swobodnie spienia się. Powstaje pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa o gęstości pozornej $39,45 \text{ kg/m}^3$, kruchości 27,80% (ASTM C—421), wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu $243,20 \text{ kPa}$ (PN—73/C—89071), wskaźniku tlenowym 26,2% (PN—76/C—89020) i tem-

peraturze mięknięcia przy naprężeniu ściskającym $501,5 \text{ K}$ (DIN—53424).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w reakcji poliizocyjanianu z polieterolem korzystniej z mieszaniną polieteroli, przy stosunku równoważnikowym poliizocyjanianu do polieterolu równym od 1:1 do 10:1, najkorzystniej od 2:1 do 5:1, w obecności kopolimeru polisiloksanopolioksyetylenopolioksypropylenowego, monofluorotrójchlorometanu i układu katalitycznego, ~~zamienny~~ tym, że w reakcji z polieterolem w temperaturze $286\text{--}300 \text{ K}$, najkorzystniej $293 \pm 2 \text{ K}$, jako poliizocyjanian stosuje się mieszaninę produktów fosgenowania tolilienodwuaminy stabilizowaną, po wydestylowaniu rozpuszczalnika i części tolilienodwuizocyjanianu, fosforanem trój(2-chloroetylowym) samodzielnie lub w mieszaninie z polimetylenopolifenylenopoliizocyjanianem w stosunku równoważnikowym od 10:1 do 1:1 a w skład układu katalitycznego wchodzi octan potasu w ilości od 0,003 do 0,03, trójetylenodwuamina w ilości od 0,003 do 0,03 i węglan potasu w ilości od 0,001 do 0,008 mola na równoważnik poliizocyjanianu przy czym, octan potasu i trójetylenodwuaminę stosuje się w postaci 33% roztworów w glikolu dwuetylenowym a węglan potasu w postaci 50% roztworu wodnego.