



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

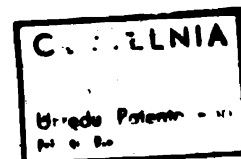
Zgłoszono: 09.12.78 (P. 211594)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983

Int. Cl.³ C08G 18/14



Twórcy wynalazku: Władysław Walczyk, Barbara Haszczyk, Leszek Zabski, Anna Jaraga, Adam Kędzierski

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

**Sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych
lub pianek poli/uretanowo-izocyjanurowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych lub pianek poli (uretanowo-izocyjanurowych), przez działanie organicznych wieloizocyjanianów aromatycznych na wielowodorotlenowe związki organiczne, wobec katalizatorów i innych środków pomocniczych.

Znane sposoby wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych polegają na mieszaniu dwóch podstawowych, ciekłych składników reakcji poliaddycji a mianowicie wielofunkcyjnych izocyjanianów aromatycznych i wielofunkcyjnych związków wodorotlenowych.

Reakcja poliaddycji izocyjanianowej przebiega wobec katalizatorów, przy czym szybkość jej regulowana jest ilością dodawanego katalizatora oraz wobec poroformów, które nadają produktom reakcji poliaddycji strukturę piankową i środków powierzchniowo czynnych, które stabilizują i kształtują wielkość por w produktach reakcji poliaddycji w trakcie przemiany fazowej z fazy ciekłej w fazę stałą. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię sztywne pianki poliuretanowe są znacznie bardziej palne niż inne tworzywa poliuretanowe.

Funkcyjność oraz budowa chemiczna związków wielowodorotlenowych i wieloizocyjanianów determinują stopień usieciowania i własności sztywnych pianek poliuretanowych w tym także ich palność. W celu zmniejszenia palności sztywnych pianek poliuretanowych do zadowalającego poziomu stosuje się opóźniacze palenia dodawane najczęściej do związków wielowodorotlenowych w postaci związków chloru, fosforu, antymonu, azotu. Również struktury cykliczne, najczęściej aromatyczne, zawarte

2

w polimerze sztywnych pianek poliuretanowych mają wpływ na zmniejszenie ich palności i polepszenie ich własności fizycznych.

Zwiększenie zawartości pierścieni aromatycznych w piankach umożliwia częściowe obniżenie dodatku dotychczas stosowanych opóźniaczy palenia charakteryzujących się między innymi wysokimi kosztami wytwarzania i częstym pogarszaniem własności fizycznych pianek.

Zwiększenie zawartości pierścieni aromatycznych w sztywnych piankach poliuretanowych osiąga się poprzez stosowanie do reakcji poliaddycji z aromatycznymi wieloizocyjanianami aromatyczno-alifatycznych związków wielowodorotlenowych H.E. Stepniczka, J. Fire and Flammability, 1 (4), 61, (1974), spośród których najczęściej są stosowane produkty alkoksylowania małowartościowych żywic anilinowo-formaldehydowych fenolo-anilinowo-formaldehydowych (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3.470.118), produkty alkoksylowania amin aromatycznych (opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1.119.390), małowartościowe estry kwasów aromatycznych (opisy patentowe Wielkiej Brytanii nr 1.143.724 i St. Zjedn. Am. nr 2.236.790). Stosowanie ich jest jednak ograniczone ze względu na dużą ich lepkość. Stosowanie innych wielowodorotlenowych związków aromatyczno-alifatycznych jest o tyle utrudnione, że ich stała lub półstała konsystencja utrudnia prowadzenie reakcji poliaddycji izocyjanianowej w zwiększonej skali.

Stwierdzono, że produkty uboczne i odpadkowe z przemysłowej produkcji fenolu poddane odpowiednim przemianom chemicznym mogą stanowić cenny substrat

wielowodorotlenowy do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych w tym także zawierających pierścienie izocyjanurowe w masie polimeru.

Przy produkcji fenolu metodami kumenową, sulfonacyjną, Raschiga, Raschiga-Hookera, jak też metodą hydrolizy chlorobenzenu wodnym roztworem NaOH, uzyskuje się jako pozostałość po destylacji fenolu mieszaninę związków aromatycznych, głównie fenolowych oraz wyżej skondensowane związki aromatyczne w postaci smół z domieszką soli nieorganicznych (głównie żelaza i sodu). Rozdzielenie tych związków jest często trudne względnie nieopłacalne, wskutek czego pozostałość po destylacji fenolu traktowana jest dotąd na ogół jako bezużyteczny produkt odpadkowy, często spalany z trudem w kotłowniach na przykład w formie zbędnego dodatku do pieców opałowych.

W niektórych przypadkach z pozostałości po destylacji fenolu, podziela się znanymi metodami fizycznymi, głównie przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, produkty uboczne będące mieszaniną związków fenolowych głównie o- i p-fenylfenolu, zużywane następnie jako środki konserwacyjne, często zastępcze, np. do impregnacji drewna. Ze względu na to, że wymienionymi wyżej metodami produkuje się ponad 90% światowej masy fenolu (Kirk-Othmer, Encyclopædia of Chemical Technology, N. York 1968, t. 15), bardziej użyteczne wykorzystanie produktów ubocznych i odpadkowych z przemysłowej produkcji fenolu jest ważnym problemem ekonomicznym i ekologicznym.

Stwierdzono, że jeżeli pozostałość po destylacji fenolu, względnie wyodrębniona sposobami fizycznymi z pozostałości po destylacji fenolu część związków aromatycznych podda się reakcji Mannicha z aldehydem mrówkowym i nadmiarem alkanoloamin, zaś na produkty reakcji Mannicha (reakcji aminometylowania) wiaz z pozostałym nadmiarem nieprzereagowanych alkanoloamin podziela się tlenkami alkenowymi, wówczas otrzymuje się ciekłe mieszaniny związków wielowodorotlenowych zawierających wielowodorotlenowe alkoaminometylenowe pochodne związków aromatycznych i trójwodorotlenowe aminy III-rzędowe, które stanowią bardzo dogodny substrat do wytwarzania pianek poliuretanowych.

Stwierdzenie powyższe jest całkowicie nieoczekiwane. Wiadomo bowiem, iż związki (zasady) Mannicha jako produkty aminometylowania, szczególnie otrzymane ze związków fenolowych, są na ogół ciałami stałymi, trudno rozpuszczalnymi, co utrudnia lub wręcz uniemożliwia ich reakcję z tlenkami alkenowymi i wyklucza ich stosowanie w technologiach wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych. Jednakże okazało się, że prowadzenie reakcji Mannicha (reakcji aminometylowania) z mieszaninami związków aromatycznych obecnych w produktach ubocznych i odpadkowych z przemysłowej produkcji fenolu nie tylko powoduje powstanie produktów w formie ciekłych eutektyków względnie cieczy przechłodzonych ale i umożliwia łatwo prowadzenie następnej reakcji tych produktów z tlenkami alkenowymi. Ponadto pozostawienie nadmiaru nieprzereagowanych alkanoloamin w środowisku po przeprowadzeniu reakcji aminometylowania dodatkowo stwarza dogodne warunki reakcji zasad Mannicha z tlenkami alkenowymi i dodatkowo powoduje obniżenie lepkości otrzymanych produktów, będących ciekłymi mieszaninami związków wielowodorotlenowych.

Okazało się, że uzyskane ciekłe mieszaniny związków

wielowodorotlenowych mieszają się łatwo z ciekłymi związkami wieloizocyjanianowymi i są szczególnie przydatne w reakcjach z poliizocyjanianami organicznymi do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych oraz sztywnych pianek poli(uretanowooizocyjanurowych).

Otrzymana mieszanina związków wielowodorotlenowych, jako mieszanina związków zawierających azot i pierścienie aromatyczne, wpływa dodatkowo korzystnie na zmniejszenie palności otrzymanych pianek poliuretanowych. Ponadto uzyskana mieszanina związków wielowodorotlenowych o funkcyjności co najmniej 3, powoduje korzystne usieciowanie polimerów uretanowych i uretanowo-izocyjanurowych w piankach, zaś obecność III-rzędowego azotu w tych związkach wywiera korzystny wpływ katalityczny na reakcję poliaddycji organicznych poliizocyjanianów ze związkami wielowodorotlenowymi, przez co eliminuje się lub zmniejsza ilość katalizatorów aminowych, niezbędną do zachodzenia tej reakcji w procesach otrzymywania pianek poliuretanowych oraz poprawia się własności fizyczne pianek. Te korzystne właściwości wynikają także z usztywniającego działania pierścieni aromatycznych obecnych w mieszaninie związków wielowodorotlenowych. W ten sposób przez chemiczną modyfikację związków aromatycznych zawartych w pozostałości po destylacji fenolu wykorzystuje się bezużyteczne dotąd lub mało użyteczne przemysłowe produkty odpadkowe lub produkty uboczne, uzyskując cenne produkty polimerowe w postaci sztywnych pianek poliuretanowych i poli(uretanowooizocyjanurowych) jako materiałów termoizolacyjnych, konstrukcyjnych i innego typu, w tym materiałów o zmniejszonej palności oraz zmniejszając zagrożenie środowiska naturalnego powstałe uprzednio przy gromadzeniu i ewentualnym spalaniu pozostałości po destylacji fenolu.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się produkty uboczne i odpadkowe z przemysłowej produkcji fenolu produkowanego różnymi metodami. Jednym z głównych produktów odpadkowych jest pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą kumenową zawierającą 35—46% kumylfenolu, 6—20% fenolu, 5—12% acetofenonu, 6—18% dimeru α — metyllostyrenu, 8—30% innych związków, głównie substancji smolistych. Pozostałość tę wykorzystuje się w całości w sposobie według wynalazku.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się również pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodami Raschiga, Raschiga-Hookera, sulfonacyjną, hydrolizy chlorobenzenu wodnym roztworem NaOH, zawierającą 30—42% o- i p-fenylfenolu, 3—10% hydrochinonu, pirokatechiny i rezorcyny, 0—3% chlorofenoli, 2—5% fenolu, 2—6% związków aromatycznych innych jak siarczek dwufenylu, eter dwufenylowy, tiofenol itp., 4—20% związków nieorganicznych, 30—50% substancji smolistych. Pozostałość tę korzystnie wzbogaca się w związki fenolowe, głównie w o- i p-fenylfenol, przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, zwłaszcza alkoholami, korzystnie metanolem, w temperaturze 10—100°C, przy czym ekstrakcję przerywa się po uzyskaniu 20—90% roztworu mieszaniny związków aromatycznych z rozpuszczalnikami organicznymi, co następuje po wyekstrahowaniu 60—90% masy pozostałości po destylacji fenolu.

Traktowanie pozostałości rozpuszczalnikami powoduje oddzielenie związków fenolowych od nierozpuszczalnych zanieczyszczeń typu smół oraz od zanieczyszczeń nieorga-

nicznych typu soli i tlenków metali. W oddzielonej tym sposobem mieszaninie związków aromatycznych znajduje się zwykle 50—80% o- i p-fenylfenolu, 7—16% hydrochinonu, pirokatechiny i rezorcyny, 5—14% chlorofenoli, 3—10% fenolu, 5—10% innych związków aromatycznych, w tym związków aromatycznych wyżej skoncentrowanych.

Do przerobu sposobem według wynalazku nadają się również związki fenolowe wydzielone z wyżej wymienionej pozostałości na innej znanej drodze, np. przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku destylacji otrzymuje się tak zwany surowy o-fenylfenol zawierający zwykle 55—90% o- i p-fenylfenolu, 1—5% fenolu, 3—20% hydrochinonu, pirokatechiny i rezorcyny, 1—25% związków innych jak o- i p-chlorofenolu, dwu- i tróchlorofenolu, eter dwufenylowy, siarczek dwufenylu, tiofenol itp.

Sposobem według wynalazku bezpośrednio na pozostałość po destylacji fenolu (zwłaszcza produkowanego metodą kumenową) lub na pozostałość (otrzymywaną w pozostałych wyżej wymienionych procesach) uprzednio korzystnie wzbogaconą w związki fenolowe na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi lub na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem działa się aldehydem mrówkowym i alkanoloaminami, korzystnie w środowisku alkoholowym lub wodno-alkoholowym, korzystnie w środowisku metanolowym lub wodno-metanolowym, w znanej reakcji Mannicha (M. Tramontini, Synthesis, 1973, 703; B. Reichert, Die Mannich-Reaktion, Springer-Verlag, Berlin 1959). Stwierdzono bowiem nieoczekiwanie, że mieszanina związków aromatycznych, głównie fenolowych, zawarta w wymienionych powyżej produktach odpadkowych i ubocznych reaguje w reakcji Mannicha z wydajnością wystarczającą do chemicznego wykorzystania produktów tej reakcji.

W sposobie według wynalazku do reakcji Mannicha wprowadza się roztwór wodny aldehydu mrówkowego lub aldehyd mrówkowy w postaci paraformaldehydu, zaś jako alkanoloaminy stosuje się dwuetanoloaminę, dwuizopropanoloaminę, mieszaninę produktów addycji tlenu etylenu i/lub tlenu propylenu do amoniaku, monoetyloaminę, monopropanoaminę i inne alkanoloaminy (wymienione np. w monografiach: M. Tramontini, Synthesis, 1973, 703, B. Reichert, Die Mannich-Reaktion, Springer-Verlag, Berlin 1959). Stosunek masy mieszaniny związków aromatycznych (w przeliczeniu na podstawowe związki fenolowe zawarte w tej mieszaninie) do aldehydu mrówkowego i alkanoloaminy utrzymuje się na poziomie 1:1:1,1—1:4:5, korzystnie 1:2:3—1:2,5:3,5.

Reakcję Mannicha w sposobie według wynalazku prowadzi się w temperaturze 0°C—120°C, korzystnie w temperaturze 0°C—100°C, w czasie 3—30 godzin, korzystnie 10—20 godzin. Produkty reakcji Mannicha bez ich rozdzielania a korzystnie bez oddzielania nadmiaru alkanoloamin użytych w reakcji Mannicha kieruje się do reakcji addycji z tlenkiem alkenowym, przykładowo z tlenkiem propylenu i/lub z tlenkiem etylenu.

Reakcja addycji produktów reakcji Mannicha wraz z nadmiarem alkanoloamin, z tlenkiem alkenowym przebiega w temperaturze 20—170°C, korzystnie 80—135°C, stosownie do znanych sposobów otrzymywania związków wielowodorotlenowych z tlenków alkenowych opisanych w monografii: N. Gaylord, Polyethers, Part. I. Polyalkylene Oxides and Other Polyethers, Int. Publ., New York 1963. Reakcję prowadzi się przy stosunku ma-

sowym tlenków alkenowych do mieszaniny produktów reakcji Mannicha wynoszącym 1:5—3:1, korzystnie 1:2—1:1. Po usunięciu substancji lotnych, np. przez ich oddestylowanie w atmosferze azotu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się ciekły produkt będący głównie mieszaniną wielowodorotlenowych alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin, o liczbie hydroksylowej 100—700 mg KOH/g, korzystnie 460—530 mg KOH/g i o lepkości 40001·10⁶ M.Pa.S w temperaturze 25°C, korzystnie o lepkości 4000—15000 m·Pa·s w temperaturze 25°C. Własności te zależą między innymi także od składu chemicznego produktów ubocznych i odpadkowych z przemysłowej produkcji fenolu, który ulega różnym zmianom, zależnie od sposobu produkcji fenolu (różnice w technologiach i w aparaturze).

W celu korzystnego ujednolicenia własności wymienionych wyżej ciekłych produktów będących mieszaniną alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin, produkty uboczne, np. pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą kumenową, można mieszać z surowym o-fenylfenolem i/lub fenolem i tę mieszaninę kierować do reakcji aminometylowania.

Sposobem według wynalazku, otrzymaną mieszaninę związków wielowodorotlenowych stosuje się samodzielnie lub w ilości 1%—98% w mieszaninach z klasycznymi związkami wielowodorotlenowymi, np. z polieterolami i/lub z poliestrolami, do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i sztywnych pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych).

Przykłady klasycznych polieteroli i poliestroli podano w monografii: J.H. Saunders, K.C. Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, t. I i II, Int. Publ., New York 1962 i 1964. Szczególnie korzystne jest stosowanie otrzymanej mieszaniny alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin w ilości 20—60% w mieszaninach z klasycznymi polieterolami oraz opóźniaczami palenia do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i sztywnych pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych) o zmniejszonej palności (wykazujących wskaźnik tlenowy powyżej 21% O₂). Przez dodanie bowiem otrzymanych mieszanin alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin do mieszanin klasycznych polieteroli z opóźniaczami palenia można zmniejszyć zawartość drogiego opóźniacza palenia w tych mieszaninach o 10—50%, a pomimo to uzyskiwać ten sam stopień samogaśnięcia i ten sam wskaźnik tlenowy pianek otrzymanych z tych mieszanin.

Ponadto otrzymane mieszaniny alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin zawierają I-rzęd. grupy wodorotlenowe i III-rzęd. azot, wskutek czego szybciej reagują z izocyjanianami niż wiele klasycznych polieteroli i są samokatalizujące w reakcjach z izocyjanianami, co jest korzystne w wielu procesach wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i poli(uretanowo-izocyjanurowych).

Według niniejszego wynalazku otrzymaną mieszaninę wielowodorotlenowych alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoloamin stosuje się do wytwarzania poliuretanów w reakcji z wieloizocyjanianami, korzystnie aromatycznymi, wobec katalizatorów, poroformów i środków powierzchniowo czynnych. Przykłady przydatnych do tego celu wieloizocyjanian-

nów, katalizatorów, proforów i środków powierzchniowo czynnych podane są w cytowanej uprzednio monografii J.H. Saundersa i K.C. Frischa.

Według wynalazku otrzymane mieszaniny wielowodorotlenowych alkanoloaminometylowych pochodnych związków aromatycznych i trójalkanoamin można stosować także do wytwarzania poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, w postaci sztywnych pianek poli(uretanowizocyjanurowych). W tym przypadku stosuje się duży nadmiar wieloizocyjanianów w stosunku do związków wielowodorotlenowych w obecności także katalizatorów trimeryzacji grup izocyjanianowych. Przekłady tego typu katalizatorów podano w monografii: K.C. Frisch, L.P. Rumao, Reviews in Macromolecular Chemistry, M. Dekker Inc. New York 1971, t. 6, str. 105.,

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej przytoczone przykłady. Na wstępie przykładów I—VI opisano sposób otrzymywania związków wielowodorotlenowych z pozostałości po destylacji fenolu, natomiast w dalszej części przykładów powołując się na dane tabelaryczne (tablice 1—6) wskazano skład kompozycji, z której wytwarza się sztywne pianki poliuretanowe, oraz właściwości fizyczne tych pianek. W tablicach 1—6 symbole literowe mają następujące znaczenie:

- A — mieszanina związków wielowodorotlenowych, otrzymanych sposobem według synalazku,
- B — polioksyalkilenowany sorbitol o liczbie hydroksylowej 495,
- C — polioksyalkilenowana sacharoza o liczbie hydroksylowej 495,
- D — polioksyalkilenowana mieszanina żywicy anilino-woformaldehadowej z trójetanoloaminą, o liczbie hydroksylowej 495,
- E — produkt addycji epichlorohydryny do gliceryny, o liczbie hydroksylowej 410,
- F — polioksyalkilenowana gliceryna o liczbie hydroksylowej 163,
- G — polioksyalkilenowana gliceryna o liczbie hydroksylowej 288,
- H — poliestrol otrzymany z kwasu adypinowego i glikolu butylenowego oraz gliceryny, o liczbie hydroksylowej 220,
- K — gliceryna,
- L — ester dwuetylowy kwasu N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonowego, o liczbie hydroksylowej 440,
- M — fosforan trój(β-chloroetylowy),
- N — trójtlenek antymonu,
- P — trójchlorofluorometan,
- R — woda,
- S — olej silikonowy (Silicone L5340),
- T — 20% roztwór trójetylenoduwaminy w N,N-dwumetyloetanoloaminie (DABCO R8020),
- U — modyfikowana trójetylenoduwamina (DABCO TMR),
- W — surowy 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu (Desmodur 44V),
- X — poli(metylenofenylenoizocyjanian) (PAPI),
- Y — surowy dwuizocyjanian tolilenu (Izocyn TS),
- a — gęstość pozorna pianki [kg/m³],
- b — wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki [Pa],
- c — wytrzymałość cieplna podczas ściskania (według DIN 53424-1964) [°C],
- d — zawartość komórek zamkniętych [%],

e — długość odcinka spalonego (wg ASTM D1692-68) [cm],

f — wskaźnik tlenowy (wg PN-76/C-89020, ASTM D2863-74) [% O₂].

5 Przykład I. Pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą kumenową, zawierająca 39,4% kumylofenolu, 21,17% fenolu, 18,14% dimeru α-metylostyrenu, 12,0% acetofenonu, 8,33% substancji smo-
10 listych, 0,93% związków innych, w ilości 195,7 g (co, odpowiada 1 molowi w przeliczeniu na kumylofenol fenol i acetofenon) umieszczono z 100 ml metanolu w naczyniu reakcyjnym, dodano 315,5 g (3 m) dwuetanoloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w trakcie mieszania do-
15 dano porcjami 66,1 g (2,2 m) paraformaldehydu w temperaturze 20°C, z wolna podnoszącej się do 25°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 5 godzin w tempera-
20 turze otoczenia, następnie w temperaturze 90—94°C pod refluksiem przez 12 godzin. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol, następnie usunięto wodę i część substancji lotnych przez przepuszczanie strumienia azo-
25 tu przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze 115°C przez 1 godzinę, w trakcie mieszania. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono stopniowo, w trakcie intensywnego mieszania i w temperaturze początkowo
30 90°C, następnie podnoszącej się do 135°C i utrzymywanej na poziomie 130°C, 418,2 g (7,2 m) tlenku propylenu. Po wprowadzeniu i przereagowaniu tlenku propylenu, przez mieszaninę poreakcyjną w temperaturze 115°C
35 przepuszczono strumień azotu przez 30 minut podczas mieszania. Otrzymano 910 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych o liczbie hydroksylowej 497 mg KOH/
40 /g, o pH równym 9,3, o lepkości 8306 m·Pa·s w 25°C zawierającej 51,8% I-rzęd. grup -OH, 48,2% II-rzęd. grup -OH. Otrzymane związki wielowodorotlenowe mies-
45 szano ze składnikami wymienionymi w tablicy 1 przez 10 sekund przy pomocy mieszałki turbinowej o obrotach 2500/min., a następnie wylano do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu, w tempera-
50 turze 25°C, otrzymano pianki o właściwościach przyto-
czonych w tablicy 1.

Tablica 1

	Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i poli(retanowizocyjanurowych)	Kompozycja (w częściach wagowych)				
		Ia	Ib	Ic	Id	Ie
	A	100	60	50	60	30
	B	—	20	—	—	—
	C	—	—	50	—	—
	E	—	—	—	—	70
	G	—	—	—	40	—
	L	—	20	—	—	—
	M	5	—	15	—	—
	N	—	—	—	—	3
	P	35	35	37	90	20
	R	—	—	1,8	—	1
	S	2	2	2	6	1
	T	—	0,1	2	—	1
	U	—	—	—	3	—
	W	125	—	157	420	—

X	—	122	—	—	—
Y	—	—	—	—	108
Własności pianek					
a [kg/m ³]	31,8	30,0	23,5	30,2	31,0
b · 0,980665 · 10 ⁵	2,9	3,0	1,1	2,1	2,4
c [°C]	150	153	168	235	143
d [%]	94	93	92	95	93
e [cm]	8,0	3,0	4,0	1,9	3,5
f [% O ₂]	21,8	23,8	22,8	24,6	22,8

Przykład II. Pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą kumenową, zawierającą 46,05% kumylofenolu, 6,0% fenolu, 10,5% acetofenonu, 8,32% dimeru α -metylostyrenu, 29,13% substancji smolistych i związków innych, w ilości 184 g (co odpowiada 1 molowi w przeliczeniu na kumylofenol, fenol i acetofenon) umieszczono z 100 ml metanolu w naczyniu reakcyjnym, dodano 11,3 g (0,12 m) fenolu i 34,1 g (0,2 m) surowego o-fenylofenolu jako produktu ubocznego z produkcji fenolu metodą sulfonacyjną oraz 368 g (3,5 m) dwuetańolaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w trakcie mieszania dodano porcjami 207,8 g 31,8% wodnego roztworu aldehydu mrówkowego (2,2 m) w temperaturze 20–25°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia, następnie powoli w okresie 4 godzin podnoszono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 90°C i dalej mieszano mieszaninę w temperaturze 88–94°C pod refluksiem przez 10 godzin. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol, następnie usunięto wodę i część substancji lotnych przez przepuszczenie silnego strumienia azotu przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C przez 1,5 godziny. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono stopniowo, w trakcie intensywnego mieszania w temperaturze początkowej 90°C, następnie podnoszącej się do 135°C i utrzymywanej następnie na poziomie 120°C mieszaninę 406,6 g (7 m) tlenu propylenu i 68,1 g (2 m) tlenu etylenu. Po wprowadzeniu i przereagowaniu mieszaniny tlenu propylenu z tlenkiem etylenu, przez mieszaninę poreakcyjną w temperaturze 115°C przepuszczono silny strumień azotu przez 30 minut podczas mieszania. Otrzymano 1050 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych o liczbie hydroksylowej 512 mg KOH/g, pH=9,4, o lepkości 7306 m·Pa·s w 25°C, zawierającej 58,4% I-rzęd. grup -OH, 41,6% II-rzęd. grup OH. Z otrzymanej mieszaniny związków wielowodorotlenowych wytworzono pianki poliuretanowe i poli(uretanowo-izocyjanurowe) jak w przykładzie I, przy czym składniki kompozycji do wytwarzania tych pianek, jak też właściwości pianek przytoczono w tablicy 2.

Tablica 2

Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych o poli(uretanowo-izocyjanurowych)	Kompozycja (w częściach wagowych)			
	IIa	IIb	IIc	IId
A	60	40	50	50
B	20	—	—	—
C	—	40	50	—
D	20	—	—	—

F	—	10	—	—
H	—	—	—	50
L	—	10	—	—
M	5	—	15	—
P	35	35	37	90
R	—	—	1,8	—
S	2	2	2	5
T	—	0,5	1,5	—
U	—	—	—	5
W	—	137	—	351
X	129	—	157	—
Własności pianek				
a [kg/m ³]	31,5	27,8	23,0	29,7
b · 0,980665 · 10 ⁵ [Pa]	2,8	1,8	1,0	1,6
c [°C]	153	167,5	164,5	203
d [%]	95	91	94	93
e [cm]	7,2	6,2	3,8	2,2
f [% O ₂]	21,5	22,0	22,8	24,0

Przykład III. Pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą kumenową, zawierającą 41,8% kumylofenolu, 14,7% fenolu, 9,1% acetofenonu, 6,7% dimeru α -metylostyrenu, 12,0% substancji smolistych, 15,7% związków innych, w ilości 233 g (co odpowiada 1 molowi w przeliczeniu na kumylofenol, fenol i acetofenon) umieszczono z 100 ml metanolu w naczyniu reakcyjnym, dodano 105,2 g (1 m) dwuetylonoaminy, 61,1 g (1 m) monoetanolaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w trakcie mieszania dodano porcjami 60,1 g (2 m) para formaldehydu w temperaturze 20°C z wolną podnoszącą się do 25°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 4 godziny w temperaturze otoczenia, następnie w temperaturze 90–94°C pod refluksiem przez 12 godzin. Do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 20°C, podczas mieszania, dodano porcjami 123 g 27,65% wodnego roztworu NH₃ (2 m), mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze otoczenia przez 5 godzin, wprowadzono stopniowo 116,2 g (2 m) tlenu propylenu w temperaturze 25°C a następnie 47,2 g 31,8% wodnego roztworu aldehydu mrówkowego (0,5 m). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia, 5 godzin w temperaturze 89–94°C pod refluksiem. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 116,2 g (2 m) tlenu propylenu w temperaturze początkowo 30°C następnie podnoszącej się do 80°C. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol, następnie usunięto wodę i związki lotne przez przepuszczenie silnego strumienia azotu w temperaturze 115°C przez mieszaninę reakcyjną w okresie 1,5 godziny, w trakcie mieszania. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono w okresie 16 godzin w trakcie intensywnego mieszania w temperaturze początkowo 90°C, następnie podnoszącej się do 135°C i utrzymywanej następnie na poziomie 120°C 435,6 g (7,5 m) tlenu propylenu. Po przereagowaniu tlenu propylenu, przez mieszaninę poreakcyjną w temperaturze 115°C przepuszczono silny strumień azotu przez 30 minut podczas mieszania. Otrzymano 1055 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych o liczbie hydroksylowej 468 mg KOH/g, o pH równym 9,5, o lepkości 5530 M·Pa·s w 25°C, zawierającej 32,5% I-rzęd. grup -OH, 67,5% II-rzęd. grup -OH.

Z otrzymanej mieszaniny związków wielowodorotlenowych wytworzono pianki poliuretanowe jak w przykładzie I, przy czym składniki kompozycji do wytwarzania pianek jak też właściwości pianek przytoczono w tabelicy 3.

Tabela 3

Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych	Kompozycja (w częściach wagowych)			
	IIIa	IIIb	IIIc	IIId
A	100	60	50	40
B	—	20	—	—
C	—	—	50	—
E	—	—	—	60
L	—	20	—	—
M	5	—	15	—
N	—	—	—	1
P	35	32	37	25
R	—	—	1,8	1
S	2	1	2	1
T	—	0,3	1,8	0,8
W	118	—	155	—
X	—	122	—	125
Właściwości pianek				
a [kg/m ³]	30,6	31,8	22,6	31,0
b $0,980665 \cdot 10^5$ Pa	2,7	2,7	1,4	2,8
c [°C]	155	158	151	155
d [%]	92	94	94	95
e [cm]	7,0	3,6	3,8	2,9
f [% O ₂]	21,6	23,1	22,8	22,9

Przykład IV. Z 3000 g pozostałości po destylacji fenolu produkowanego metodą Raschiga wyekstrahowano przy użyciu 7,5 l metanolu 2150 g mieszaniny związków zawierającej głównie o-fenylofenol, p-fenylofenol, hydrochinon, pirokatechinę i chlorofenole. Z otrzymanego roztworu oddestylowano 4,5 l metanolu, zaś do pozostałego roztworu 2150 g mieszaniny związków fenolowych (12,6 m w przeliczeniu na fenylofenol) dodano 3974 g (37,8 m) dwuetanoloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze początkowo 20°C a następnie podnoszącej się do 25°C podczas mieszania dodano porcjami 832,5 g (27,72) paraformaldehydu. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 20–25°C przez 3 godziny, następnie w temperaturze 76–84°C pod refluksiem przez 14 godzin. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol, następnie usunięto wodę i część substancji lotnych przez przepuszczenie strumienia azotu przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze około 110°C przez 2 godziny, podczas intensywnego mieszania. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono stopniowo, w temperaturze początkowo 90°C, następnie podnoszącej się do 135°C i utrzymywanej następnie na poziomie 120°C w trakcie intensywnego mieszania, 4880 g (84 m) tlenu propylenu. Po wprowadzeniu i przereagowaniu tlenu propylenu, przez mieszaninę poroakcyjną w temperaturze 120°C przepuszczono strumień azotu przez 1,5 godziny podczas mieszania. Otrzymano 9950 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych o liczbie hydro-

ksylowej 477 mg KOH/g, o pH równym 10,4 o lepkości 6540 m·Pa·s w 25°C, zawierającej 51,2% I-rzęd. grup -OH, 48,8% II-rzęd. grup -OH. Z otrzymanej mieszaniny związków wielowodorotlenowych wytworzono pianki poliuretanowe jak w przykładzie I, przy czym składniki kompozycji do wytwarzania pianek, jak też właściwości pianek przytoczono w tabelicy 4.

Tabela 4

	Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych	Kompozycja (w częściach wagowych)			
		IVa	IVb	IVc	IVd
10	A	100	50	40	40
	B	—	—	20	—
	C	—	50	—	—
15	E	—	—	40	—
	H	—	—	—	41
	K	—	—	—	9
	L	—	—	—	10
20	M	—	15	—	—
	N	—	—	3	—
	P	35	37	20	32
	R	—	1,8	0,5	—
25	S	2	2	1	2
	T	—	1,5	1	0,8
	W	117	157	—	—
	X	—	—	—	122
	Y	—	—	106	—
30	Właściwości pianek				
	a [kg/m ³]	30,6	22,2	32	32
	b $0,980665 \cdot 10^5$ Pa	3,0	1,1	2,5	3,0
35	c [°C]	141	163	147	150
	d [%]	94	92	92	94
	e [cm]	9,0	3,7	4,0	4,9
40	f [% O ₂]	21,4	22,9	22,2	22,0

Przykład V. Surowy o-fenylofenol, otrzymany metodą destylacyjną z pozostałości po destylacji fenolu produkowanego metodą sulfonacyjną, zawierający 69% o-fenylofenolu, 11% p-fenylofenolu, 3,5% fenolu, 2,5% hydrohinonu, pirokatechiny i rezorcyny, 2,25% tiofenolu i siarczku dwufenylu, 11,75% związków innych, w ilości 300 g (1,76 m) w przeliczeniu na fenylofenol, fenol i dwuhydroksybenzen) rozpuszczono w 250 ml etanolu z dodatkiem 555 g (5,28 m) dwuetanoloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w trakcie mieszania dodano porcjami 58,2 g (1,94 m) paraformaldehydu oraz 183 g 31,8% wodnego roztworu aldehydu mrówkowego (1,94 m), w temperaturze początkowo 9°C a następnie podniesionej do 25°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 3 godziny w temperaturze otoczenia, następnie przez 15 godzin w temperaturze 90–95°C pod refluksiem. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano etanol, następnie usunięto wodę i część substancji lotnych przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem ($50 \cdot 1,333224 \cdot 10^2$ Pa) w temperaturze około 115°C, w atmosferze azotu, w trakcie mieszania. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono

stopniowo, w trakcie intensywnego mieszania w temperaturze początkowo 90°C, następnie podnoszącej się do 150°C i utrzymywanej następnie na poziomie 120°C, mieszaninę 613,3 g (10,56 m) tlenku propylenu i 60 g (1,76 m) tlenku etylenu. Po wprowadzeniu i przereagowaniu tlenków alkenowych, z mieszaniny reakcyjnej usunięto substancje lotne pod zmniejszonym ciśnieniem ($30 \cdot 1,333224 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) w temperaturze 115°C w okresie 30 minut. Otrzymano 1500 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych, o liczbie hydroksylowej 500 mg KOH/g, o pH równym 9,2, o lepkości $6430 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ w 25°C, zawierającej 56,1% I-rzęd. grup -OH, 43,9, II-rzęd. grup -OH. Z otrzymanej mieszaniny związków wielowodorotlenowych wytworzono pianki poliuretanowe i poli(uretanowoizocyjanurowe) jak w przykładzie I, przy czym składniki kompozycji do wytwarzania pianek jak też właściwości pianek przytoczono w tablicy 5.

Tablica 5

Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i poli(uretanowo-izocyjanurowych)	Kompozycja (w częściach wagowych)			
	Va	Vb	Vc	Vd
A	100	50	100	25
B	—	50	—	—
E	—	—	—	70
G	—	—	—	5
M	—	15	—	—
P	35	37	100	25
R	—	1,8	—	1
S	2	2	6	1
T	—	1,5	—	1
U	—	—	4	—
W	126	157	480	—
X	—	—	—	125
Własności pianek				
a [kg/m^3]	32,7	23,0	26,5	31
b $0,980.665 \cdot 10^2 \text{ Pa}$	3,3	1,3	2,0	2,8
c [°C]	186	157	235	145
d [%]	93	92	95	93
e [cm]	6,2	3,8	1,9	2,9
f [% O_2]	21,6	22,8	26,0	22,8

Przykład VI. Surowy o-fenylofenol, odzyskany z pozostałości po destylacji fenolu produkowanego metodą Raschiga i/lub metodą Raschiga-Hookera i/lub metodą hydrolizy chlorobenzenu wodnym roztworem NaOH, zawierający 82,3% o- i p-fenylofenolu, 11,2% hydrochinonu, pirokatechniny i rezorcyny, 3,1% o- i p-chlorofenolu, 3,4% związków innych, w ilości 600 g (3,52 m w przeliczeniu na fenylofenol i dwuhydroksybenzen) rozpuszczono w 750 ml metanolu wraz z 1110,3 g (10,56 m) dwuetanoloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej w trakcie mieszania dodano porcjami 731,3 g 31,8% wodnego roztworu aldehydu mrówkowego (7,74 m), w temperaturze początkowo 10°C następnie podniesionej do 25°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 4 godziny w temperaturze otoczenia, następnie przez 17 godzin w temperaturze 74—78°C pod refluksiem. Z mieszaniny reakcyj-

nej oddestylowano metanol, następnie usunięto wodę i część substancji lotnych przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem ($30 \cdot 1,333224 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) w temperaturze około 115°C, w atmosferze azotu, w trakcie intensywnego mieszania. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono stopniowo, w trakcie intensywnego mieszania i w temperaturze początkowo 90°C, następnie podnoszącej się do 135°C i utrzymywanej następnie na poziomie 120°C, 1660 g (28,58 m) tlenku propylenu. Po wprowadzeniu i przereagowaniu tlenku propylenu, przez mieszaninę poreakcyjną w temperaturze 115—120°C przepuszczono strumień azotu przez 30 minut, podczas mieszania. Otrzymano 3450 g mieszaniny związków wielowodorotlenowych, o liczbie hydroksylowej 473 mg KOH/g, o pH równym 9,3, o lepkości $5450 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ w 25°C, zawierającej 48% I-rzęd. grup -OH, 52% II-rzęd. grup -OH. Z otrzymanej mieszaniny związków wielowodorotlenowych wytworzono pianki poliuretanowe i poli(uretanowo-izocyjanurowe) jak w przykładzie I, przy czym składniki kompozycji do wytwarzania pianek, jak też właściwości pianek przytoczono w tablicy 6.

Tablica 6

Składniki kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i poli(uretanowo-izocyjanurowych)	Kompozycja (w częściach wagowych)			
	VIa	VIb	VIc	VIId
A	100	40	50	100
C	—	40	50	—
F	—	10	—	—
L	—	10	—	—
M	5	—	15	—
P	35	35	37	125
R	—	—	1,8	—
S	2	2	2	6
T	—	0,5	1,5	—
U	—	—	—	5
W	119	137,5	157	454
Własności pianek				
a [kg/m^3]	31,6	27,8	22,6	23,8
b $0,98066 \cdot 10^2 \text{ Pa}$	2,7	1,7	1,2	1,6
c [°C]	140	172	131	220
d [%]	93	94	91	95
e [cm]	6,2	5,6	3,0	2,0
f [% O_2]	21,9	22,2	23,0	25,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych, lub pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych) przez działanie organicznych wieloizocyjanianów aromatycznych na wielowodorotlenowe związki organiczne, znamienny tym, że na pozostałość po destylacji fenolu, korzystnie wzbogaconą w związki fenolowe na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi lub na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, ewentualnie zmieszaną z surowym o-fenylofenolem i/lub fenolem, działa się w reakcji Mannicha aldehydem mrówkowym i nadmiarem alkanoloamin, po czym na uzyskany produkt działa się tlenkami alkenowymi, a otrzymaną mie-

szanie związków wielowodorotlenowych, ewentualnie zmieszana z innymi, znanymi związkami wielowodorotlenowymi, przetwarza się w znany sposób na sztywne pianki poliuretanowe lub poli(uretanowo-izocyjanurowe) przez poddanie ich reakcji z wieloizocyjanianami aromatycznymi wobec katalizatorów, poroformów, środków powierzchniowoczynnych i ewentualnie innych znanych środków pomocniczych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pozostałość po destylacji fenolu produkowanego metodą Raschiga, Raschiga-Hookera, sulfonacyjną, hydrolizy chlorobenzenu wodnym roztworem NaOH wzbogaca się w związki fenolowe przez ekstrakcję alkoholem lub alkoholami, korzystnie metanolem, w temperaturze 10—100°C, przy czym ekstrakcję przerywa się po uzyskaniu 20—90% roztworu mieszaniny związków aromatycznych w rozpuszczalniku organicznym, który to roztwór kieruje się następnie do reakcji Mannicha.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w reakcji Mannicha stosuje się aldehyd mrówkowy w postaci paraformaldehydu i/lub w postaci formaliny, zaś jako alkanoloaminy stosuje się dwuetanoloaminę i/lub dwuizopropanoloaminę i/lub mieszaninę produktów addycji 5 tlenku etylenu i/lub tlenku propylenu do amoniaku, utrzymując przy tym stosunek molowy związków aromatycznych do aldehydu mrówkowego i do alkanoloaminy w granicach 1:1:1,1—1:4:5, korzystnie 1:2:3 — 1:2,5:3,5.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na mieszaninę produktów reakcji Mannicha wraz z nieprzereagowanym nadmiarem alkanoloamin działa się tlenkami alkenowymi, korzystnie tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu w temperaturze 20—170°C, korzystnie 10 80—135°C, przy stosunku masowym tlenków alkenowych do mieszaniny produktów reakcji Mannicha wraz z nieprzereagowanymi alkanoloaminami wynoszącym 1:5— 15 3:1, korzystnie 1:2—1:1.