

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

97618

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.09.75 (P. 183071)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

MKP C08g 22/08

Int. Cl.³ C08G 18/65

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Twórcy wynalazku: Władysław Walczak, Leszek Żabski, Władysław Charmas
Barbara Haszczyć, Zdzisław Pyzik, Wawrzyniec Podkościelny**
**Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)**

Sposób wytwarzania poliuretanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliuretanów, w tym także poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, przez działanie organicznych izocyjanianów z co najmniej dwoma grupami izocyjanianowymi na mieszaniny związków wielohydroksylowych, wobec katalizatorów i innych środków pomocniczych.

Znane sposoby wytwarzania tworzyw poliuretanowych, polegają na mieszanii dwóch podstawowych składników reakcji poliaddycji, tj. dwu- lub polifunkcyjnych izocyjanianów i dwu- lub polifunkcyjnych związków hydroksylowych. Reakcja poliaddycji przebiega wobec katalizatorów, przy czym jej szybkość regulowana jest ilością dodawanego katalizatora.

Funkcyjność oraz struktura związków hydroksylowych i izocyjanianów determinuje stopień usieciowania oraz strukturę polimeru uretanowego. W celu zaś zmniejszenia palności polimeru stosuje się opóźniacze palenia, które stanowią związki chloru, fosforu, lub antymonu. Również struktury cykliczne polimerów uretanowych mają wpływ na opóźnienie palenia, a ich zwiększenie umożliwia wyeliminowanie częściowo dotychczas stosowanych środków opóźniających palenie.

Zwiększenie zawartości struktur cyklicznych np. w sztywnych piankach poliuretanowych osiąga się poprzez stosowanie do reakcji poliaddycji aromatycznych poliizocyjanianów i aromatyczno-alifatycznych związków hydroksylowych (W. Walczyk, L. Żabski, Z. Jedliński, T. Śnieżek, Polimery, 19, 319, (1974). Stosowanie wielohydroksylowych związków aromatyczno-alifatycznych o tyle jest utrudnione, że ich stała lub półstała konsystencja utrudnia prowadzenie reakcji w skali technicznej.

Inny sposób zwiększania zawartości w polimerze uretanowym struktur cyklicznych polega na prowadzeniu cyklizacji izocyjanianów do układów izocyjanurowych równocześnie z reakcją poliaddycji. Otrzymuje się wówczas komórkowe tworzywa poli (uretanowo-izocyjanurowe) odznaczające się zmniejszoną palnością i podwyższoną odpornością cieplną; jednak zwiększona zawartość struktur izocyjanurowych powoduje znaczną kruchość polimeru.

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych niedogodności i opracowanie sposobu wytwarzania poliuretanów, w tym także takich, które zawierają struktury izocyjanurowe, który umożliwia uzyskiwanie

polimerów szczególnie w postaci sztywnych pianek poliuretanowych. Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeśli jako składnik mieszaniny związków wielohydroksylowych, stosuje się hydroksymetylenowe związki aromatyczne i/lub produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z węglowodorów aromatycznych zawartych w olejach popirolitycznych z pirolizy benzyn. Hydroksymetylenowe związki aromatyczne oraz produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z mało użytecznych dotychczas olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, zawierają skondensowane pierścienie aromatyczne typu naftalenu oraz o wyższym stopniu skondensowania.

Hydroksymetylenowe związki aromatyczne oraz produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, stosowane do wytwarzania poliuretanów, są cieczami o lepkości η od 2 do 500 tys. cP w 25°C, a ich liczba hydroksylowa wynosi 50–350 mg KOH/g.

Według wynalazku mogą być użyte hydroksymetylenowe związki aromatyczne i produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia od 180° do 500°C, korzystnie z etylenowej pirolizy benzyn. Szczególnie preferowane do wytwarzania poliuretanów są hydroksymetylenowe związki aromatyczne oraz produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego wrzących w zakresie temperatur 200° – 380°C. Do wytwarzania poliuretanów mogą być również użyte hydroksymetylenowe związki i produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego wrzących w węższych zakresach temperatur, przykładowo w temperaturach 200° – 250°C, 250° – 380°C. Frakcje te mogą zawierać naftalen, bądź może on być z nich usunięty znanymi metodami.

Hydroksymetylenowe związki aromatyczne z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn można otrzymać znanymi metodami, przykładowo przez chlorometylowanie związków aromatycznych w olejach popirolitycznych i hydrolizę chlorometyleno-pochodnych aromatycznych. Produkty addycji hydroksymetylenowych związków aromatycznych z α -tlenkami alkenowymi można otrzymać znanymi sposobami przez stosowanie przykładowo tlenu propylenu, tlenu etylenu, epichlorohydryny lub ich mieszanin, jako substratów w reakcjach addycji z hydroksymetylenowymi związkami aromatycznymi z olejów popirolitycznych.

Według wynalazku, hydroksymetylenowe związki aromatyczne oraz produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, stosuje się w ilości 3–70% w mieszaninach z klasycznymi związkami wielohydroksylowymi: polieterolami i poliestrolami, do wytwarzania poliuretanów. Przykłady otrzymywania tych polieteroli i poliestrolu podano w monografii: J.H. Saunders, K. C. Frisch „Polyurethanes. Chemistry and Technology”, t. I, Interscience Publishers, New York, 1962. Szczególnie korzystne jest stosowanie hydroksymetylenowych pochodnych aromatycznych i/lub produktów ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, w ilości 15–35% w mieszaninach z polieterolami oraz opóźniaczami palenia, do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych i zmniejszonej palności.

Jako polieterole w sposobie według wynalazku mogą być stosowane produkty poliaddycji α -tlenków alkenowych takich, jak: tlenek propylenu, tlenek etylenu, epichlorohydryna lub ich mieszaniny itp. z alkoholami wielohydroksylowymi takimi, jak: glikole (etylenowy, propylenowy itp), gliceryna, trójmetylopropan, 1,2,6-trójhidroksyheksan, pentaerytryt, α -metyloglikozyd, sacharoza, sorbitol, alkanoloaminy, etylenodwuaminy, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczeroamina, nowolak fenolowo-formaldehadowy itp.

W myśl powyższego wynalazku można stosować znane opóźniacze palenia, używane przy otrzymywaniu konwencjonalnych pianek poliuretanowych. Przykładami opóźniaczy nie reagujących z izocyjanianami (tzw. opóźniaczy addytywnych) są Sb_2O_3 , estry kwasu fosforowego zawierające chlorowec jak fosforan trój (β -chloroetylowy), fosforan trój(dwubromopropyłowy) itp., przykładami opóźniaczy palenia reagujących z izocyjanianami (tzw. opóźniaczy reaktywnych) są poliole fosforoorganiczne, takie jak: ester dwuetylowy kwasu N,N-dwu/2-hydroksyetylo/-aminometylofosforowego produkty poliaddycji kwasu fosforowego z tlenkiem propylenu lub epichlorohydryną, polieterole i poliestrole zawierające chlorowce itp.

Według niniejszego wynalazku mieszaninę związków wielohydroksylowych, zawierającą hydroksymetylenowe związki aromatyczne i/lub produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, poddaje się reakcji z aromatycznymi dwu- i poliizocyjanianami wobec katalizatorów, poroformów i środków powierzchniowo czynnych.

Przykładem aromatycznych dwu- i poliizocyjanianów są: 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu, surowy dwuizocyjanian dwufenylometanu, poli(metylenofenylenoizocyjanian), dwuizocyjanian toluenu itp. Inne przykłady przydatnych do tego celu dwu- i poliizocyjanianów podane są w cytowanej uprzednio monografii J.H. Saundersa i K.C. Frischa.

Zgodnie z wynalazkiem korzystny stosunek grupy NCO: OH wynosi od 0,9 do 1,2. Reakcję organicznych izocyjanianów z mieszaniną związków wielohydroksylowych zawierającą hydroksymetylenowe pochodne związków aromatycznych i/lub produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, otrzymane z olejów popirolitycznych

z pirolizy benzyn, prowadzi się w obecności typowych katalizatorów poliaddycji izocyjanianowej, takich jak: aminy III-rzędowe, związki metaloorganiczne i inne, podane w cytowanej uprzednio monografii J.H. Saundersa, i K.C. Frischa.

Według wynalazku hydroksymetylenowe związki aromatyczne oraz produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi można stosować do wytwarzania poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, przykładowo do wytwarzania pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych). W tym przypadku stosunek grup NCO:OH wynosi od 1,5 do 10. Oprócz katalizatorów poliaddycji izocyjanianowej stosuje się wtedy konwencjonalne katalizatory trimeryzacji grup izocyjanianowych. Przykłady tego typu katalizatorów podano w monografii: K.C. Frisch, L.P. Rumao, *Reviews in Macromolecular Chemistry*, t. 6, str. 105, M. Dekker, Inc., New York 1971. Do wytwarzania spienionych poliuretanów zarówno zawierających jak i niezawierających pierścienie izocyjanurowe mogą zostać użyte tradycyjne porofory stosowane do otrzymywania pianek poliuretanowych. Mogą one nie reagować z izocyjanianami (lotne rozpuszczalniki) organiczne, takie jak: CFCl_3 , CF_2Cl_2 itp.) lub reagować z nimi (woda, nitroalkany, kwas borowy itp.).

W myśl wynalazku korzystne jest stosowanie środków powierzchniowo czynnych, szczególnie silikonowych środków powierzchniowo czynnych w przypadkach wytwarzania spienionych poliuretanów. Środki te, oprócz zmniejszenia napięcia powierzchniowego, stabilizują pianki w czasie jej powstawania. Przykłady środków powierzchniowo czynnych podano w monografii J. H. Saundersa i K. C. Frischa.

Wynalazek został niżej zilustrowany 22 przykładami, z których przykłady od I do XX ujęto częściowo w formę tabelaryczną.

Przykłady I—XIII. Mieszaninę związków wielohydroksylowych, składającą się z A części wagowych hydroksymetylenowych związków aromatycznych, o liczbie hydroksylowej AA, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze AAA°C , z pirolizy benzyn, B cz.wag. propoksylovanego sorbitolu (o liczbie hydroksylowej 495), C cz.wag. propoksylovanego pentaerytrytu (o liczbie hydroksylowej 490), D cz.wag. produktu addycji epichlorohydryny do gliceryny (o liczbie hydroksylowej 400), E cz.wag. gliceryny, F cz.wag. trójetanoloaminy, G cz.wag. estru dwuetylowego kwasu N,N-bis (2-hydroksyetylo) aminometylofosfonowego (o liczbie hydroksylowej 460), H cz.wag. polieterolu fosforoorganicznego zawierającego 4% P i 25% Cl (o liczbie hydroksylowej 510), z dodatkiem K cz.wag. trójtlenku antymonu, mieszano z M cz.wag. „surowego” 4,4'-dwi-izocyjanianu dwufenylometanu (Desmodur 44 V), N cz.wag. poli(metylenofenyleneizocyjanianu) (PAPI), uprzednio dodając do mieszaniny związków wielohydroksylowych P cz.wag. tróchlorofluorometanu, R cz.wag. wody, S cz.wag. oleju silikonowego Silicone L 520, T cz.wag. oleju silikonowego Silicone L 5340, U cz.wag. N,N-dwumetyloetanoloaminy, W cz.wag. N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, X cz.wag. katalizatora aminowego Desmorapid PP. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wylewano do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 20°C otrzymano piankę poliuretanową o gęstości pozornej a kg/m^3 , o wytrzymałości cieplnej podczas ściskania (według DIN 53424—1964) b $^\circ\text{C}$, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki c kg/cm^2 , o klasie palności (wg ASTM D 1692—68) d, określonej długością odcinka spalonego e cm i szybkością palenia f cm/min . Dane liczbowe wyrażone przez symbole A, AA, AAA, B, C, D, E, F, G, H, K, M, N, P, R, S, T, U, W, X oraz przez symbole a, b, c, d, e, f zestawiono w tabeli 1.

Przykłady XIV—XX.

Mieszaninę związków wielohydroksylowych, składającą się z A części wagowych hydroksymetylenowych związków aromatycznych, o liczbie hydroksylowej AA, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia AAA°C , z pirolizy benzyn, B cz.wag. propoksylovanego pentaerytrytu (o liczbie hydroksylowej 490), z dodatkiem C cz.wag. fosforanu trój(β -chloroetylowego), D cz.wag. 50% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym, E cz.wag. N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, F cz.wag. oleju silikonowego Silicone L 520, G cz.wag. tróchlorofluorometanu, mieszano z H cz.wag. „surowego” 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu (Desmodur 44 V). Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wylewano do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 20°C otrzymano piankę poli(uretanowo-izocyjanurową) o gęstości pozornej a kg/m^3 , o wytrzymałości cieplnej podczas ściskania (według DIN 53424—1964) b $^\circ\text{C}$, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki c kg/cm^2 , w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki d kg/cm^2 , samogasnącą wg testu ASTM D 1692—68, o szybkości palenia równej 0 (zero) cm/min , i o długości odcinka spalonego (wg ASTM D 1692—68) e cm, charakteryzującą się pozostałością masy f% i czasem wygaszania płomienia g sekund w teście kominowym Butlera (wg O.A. Krueger, D.E. Jackson, *J. Cellular Plastics*, 3, 497 (1967)). Dane liczbowe wyrażone przez symbole A, AA, AAA, B, C, D, E, F, G, H oraz przez symbole a, b, c, d, e, f, g zestawiono w tabeli 2.

Przykład XXI. Mieszaninę związków wielohydroksylowych, składającą się z 40 części wagowych produktów addycji tlenu propylenu do hydroksymetylenowych związków aromatycznych i lepkości η 25

Tabela 1
Przykłady I–XIII składów mieszanin reakcyjnych i własności pianek

Symbol danych liczbo- wych	Wyjaśnie- nie symboli danych liczbowych	Przykład				
		I	II	III	IV	V
1	2	3	4	5	6	7
A	Ilość mieszaniny hydroksymetylenowych związków aromatycznych otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego (cz.wag.)	25,2	8,4	43,5	30	45
AA	Liczba hydroksylowa mieszaniny A (mg KOH (g)	255	248	300	300	255
AAA	Temperatura wrzenia frakcji oleju popirolitycznego (°C) pod ciśnieniem 1 mmHg	200–372*)	200–380	200–250*)	200–250*)	200–372*)
	– zawartość naftalenu (%)	4,2	41,5	5,4	5,4	4,2
	– zawartość 1- i 2-metylnaftalenu (%)	50,7	19,8	79,1	79,1	50,7
B	Ilość propoksylogowego sorbitolu (cz.wag.)	50	70	30	70	22
C	Ilość propoksylogowanego pentaerytrytu (cz.wag.)	–	–	–	–	–
D	Ilość produktu addycji epichlorohydryny do gliceryny (cz.wag.)	–	–	–	–	–
E	Ilość gliceryny (cz.wag.)	4,8	1,6	6,5	–	–
F	Ilość trójetanolaminy (cz.wag.)	–	–	–	–	10
G	Ilość estru dwuetylowego kwasu N,N-bis (2-hydroksyetylo)aminometylofosfonowego (cz. wag.)	20	20	20	–	–
H	Ilość polieterolu fosforoorganicznego (cz.wag.)	–	–	–	–	23
K	Ilość Sb ₂ O ₃ (cz.wag.)	–	–	–	–	–
M	Ilość „surowego” 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu (Desmodur 44 V) (cz.wag.)	–	–	–	113	–
N	Ilość poli (metylenofenylenoizocyjanianu) PAPI (cz.wag.)	124	124	124	–	132
P	Ilość CFCI ₃ (cz.wag.)	30	30	30	31	30
R	Ilość wody (cz.wag.)	–	–	–	–	–
S	Ilość oleju silikonowego Silicone L 520 (cz.wag.)	–	–	–	2,0	1,0
T	Ilość oleju silikonowego Silicone L 5340 (cz.wag.)	1,5	1,5	1,5	–	–
U	Ilość N,N-dwumetyloetanolaminy (cz.wag.)	2,0	2,0	2,0	–	–
W	Ilość N,N-dwumetylocykloheksyloaminy (cz.wag.)	–	–	–	–	2,5
X	Ilość katalizatora Desmorapid PP (cz.wag.)	0,5	0,5	0,5	2,0	–
a	Gęstość pozorna pianek (kg/m ³)	28,0	28,0	32,0	31,5	29,0
b	Wytrzymałość cieplna podczas ściskania (°C)	139,0	152,0	128,5	142,0	136,5
c	Wytrzymałość na ściskanie (kG/cm ²)	1,7	1,7	1,6	2,0	2,1
d	Klasa palności (p=pianki palne; SG = pianki samogasnące)	SG	SG	SG	P	SG
e	Długość odcinka spalonego (cm)	3,0	6,6	4,2	12,5	2,4
f	Szybkość palenia (cm/min.)	2,9	4,3	4,3	10,1	0,5

*) z frakcji oleju popirolitycznego usunięto naftalen znanymi sposobami.

poliuretanowych otrzymanych sposobem według wynalazku

IV	VII	VIII	IX	X	-	XI	XII	XIII
8	9	10	11	12	13	14	15	
45	25	35	25	26,7	-	26,7	26,7	26,7
255	282	282	282	248	-	300	200	282
200-372*)	200-250	200-250	200-250	200-380	200-250*)	250-380	200-250	
4,2	71,0	71,0	71,0	41,5	5,4	8,3	71,0	
50,7	6,2	6,2	6,2	19,8	-	79,1	31,6	6,2
-	40	30	30	-	-	-	-	-
22	-	-	-	53,3	-	53,3	53,3	53,3
-	35	35	45	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	20	20	20	20	20
23	-	-	-	-	-	-	-	-
-	3,0	3,0	2,0	-	-	-	-	-
132	125	119	122	121	123	116	124	
-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	30	30	30	25	25	25	25	25
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
-	0,7	0,7	0,7	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
-	1,65	1,55	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
30,5	31,4	31,2	30,2	32,0	33,6	32,5	33,0	33,0
120,5	131,5	121,5	125,5	118,5	125,0	123,5	128,0	128,0
2,2	2,4	1,9	2,4	2,0	2,0	2,1	1,7	
SG	SG	SG	SG	SG	SG	SG	SG	SG
2,7	2,5	1,9	1,9	5,7	6,6	4,5	5,1	5,1
3,1	1,2	0,3	0,1	5,9	6,5	5,2	6,1	6,1

Tabela 2

Przykłady XIV–XX składów mieszanin reakcyjnych i własności pianek poli/uretanowo-izocyjanurowych otrzymanych sposobem według wynalazku

Symbol danych liczbowych	Wyjaśnienie symboli danych liczbowych	Przykłady	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
A	Ilość mieszaniny hydroksymetylenowych związków aromatycznych otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego (cz.wag.)								
AA	Liczba hydroksylowa A (mg KOH/g)	33	33	33	33	33	33	33	33
AAA	Temperatura wrzenia frakcji oleju popirolitycznego pod ciśnieniem 1 mm Hg (°C)	300	282	282	248	300	200	282	282
	— zawartość naftalenu (%)	200–250*	200–250	200–250	200–380	200–250*	250–380	200–250	
	— zawartość 1- i 2-metylonafalenu (%)	5,4	71,0	71,0	42,5	5,4	8,3	71,0	
B	Ilość propoksylowanego pentaerytrylu (cz.wag.)	79,1	6,2	6,2	19,8	79,1	31,6	6,2	
C	Ilość fosforanu trój/ — chloroetylowego (cz.wag.)	67	67	67	67	67	67	67	
D	Ilość 50% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym (cz.wag.)	—	—	40	60	60	60	60	
E	Ilość N,N-dwumetylocykloheksyloaminy (cz.wag.)	3	4	5	3	4	3	3	
F	Ilość oleju silikonowego Silikone L 520 (cz.wag.)	2,0	1,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	
G	Ilość tróchlorofluorometanu (cz.wag.)	2	3	4	2	1	4	1	
H	Ilość „surowego” 4,4'-dziizocyjanianu dwufenylometanu (cz.wag.)	70	70	70	70	70	70	70	
a	Gęstość pozorna pianek (Kg/m³)	400	40	400	400	400	400	400	
b	Wytrzymałość cieplna podczas ściskania (°C)	36,8	35,5	33,3	38,0	35,0	41,6	38,8	
c	Wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki (kg/cm²)	240,5	236,5	209,5	205,5	206,0	219,0	197,5	
d	Wytrzymałość na ściskanie w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (kg/cm²)	2,3	2,1	2,0	2,2	2,1	2,2	1,8	
e	Długość odcinka spalonego (cm)	1,26	1,12	1,04	1,38	1,26	1,24	1,34	
f	Pozostałość masy w teście kominowym Butlera (%)	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6	1,5	1,4	
g	Czas trwania płomienia w teście kominowym Butlera (sec)	76,7	78,3	81,2	82,3	81,6	82,8	81,1	
		1,2	1,2	0,6	0,4	0,0	0,1	0,6	

*) z frakcji oleju popirolitycznego usunięto naftalen znanymi sposobami.

równej 500 tys. cP, o liczbie hydroksylowej 250 mg KOH/g, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia 250° – 380° , z pirolizy benzyn, o liczbie hydroksylowej 180 mg KOH/g i lepkości η_{25} równej 62 tys. cP, 30 cz.wag. propoksylowanego sorbitolu (o liczbie hydroksylowej 495 mg KOH/g), 10 cz.wag. gliceryny, 20 cz.wag. estru dwuetylowego kwasu N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonowego o liczbie hydroksylowej 450 mg KOH/g, z dodatkiem 2 cz.wag. N,N-dwumetyloetanoloaminy, 0,5 cz.wag. katalizatora aminowego Desmorapid PP, 1,5 cz.wag. oleju silikonowego Silicone L 5340, 30 cz.wag. tróchlorofluorometanu, mieszano z 125 cz.wag. poliizocyjanianu PAPI. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wlewano do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 20°C otrzymano piankę poliuretanową o gęstości pozornej 31 kg/m^3 , o wytrzymałości cieplnej podczas ściskania (według DIN 53424–1964) $124,5^{\circ}\text{C}$, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki $1,73\text{ kG/cm}^2$, samogasnącą, charakteryzującą się długością odcinka spalonego 4,8 cm oraz szybkością palenia 4,1 cm/min według ASTM D 1692–68.

Przykład XXII. Mieszaninę związków wielohydroksylowych, składającą się z 50 części wagowych produktów addycji epichlorohydryny do hydroksymetylenowych związków aromatycznych o liczbie hydroksylowej 280 mg KOH/g i lepkości η_{25} równej 148 tys. cP, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia 200° – 250°C , z pirolizy benzyn, o liczbie hydroksylowej 180 mg KOH/g i lepkości η_{25} równej 83 tys. cP, 50 części wagowych propoksylowanego pentaerytrytu o liczbie hydroksylowej 400 mg KOH/g, z dodatkiem 5 cz.wag. 50% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym, 3,0 cz.wag. N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, 3 cz.wag. oleju silikonowego Silicone L 5340, 70 cz.wag. tróchlorofluorometanu, mieszano z 400 cz.wag. „surowego” 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenyloketanu (Desmodur 44 V). Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wlewano do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 20°C otrzymano piankę poliuretanowizocyjanurową o gęstości pozornej $34,2\text{ kg/m}^3$, o wytrzymałości cieplnej podczas ściskania (według DIN 53424–1964) $216,5^{\circ}\text{C}$, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki $2,13\text{ kG/cm}^2$, w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki $1,2\text{ kG/cm}^2$, samogasnące wg ASTM D 1692–68, o szybkości palenia równej 0 (zero) cm/min i o długości odcinka spalonego (wg ASTM D 1692–68) 1,6 cm, charakteryzującą się pozostałością masy 81,1% i czasem wygaszenia płomienia 0,7 sekund w teście kominowym Butlera (wg O.A. Krueger, D.E. Jackosn, J. Cellular Plastics, 3, 497 (1967)).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliuretanów, w tym także poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, przez działanie organicznymi izocyjanianami z co najmniej dwoma grupami izocyjanianowymi w cząsteczce na mieszaniny wielohydroksylowych związków, korzystnie zawierających fosfor, chlor, azot, względnie na kompozycje wielohydroksylowych związków ze związkami fosforu, chloru, azotu i antymonu, wobec katalizatorów i innych środków pomocniczych, z n a m i e n n y t y m , że mieszaninę związków wielohydroksylowych, zawierającą polieterole i/lub poliestrole oraz 3-70% wag. aromatycznych związków hydroksymetylenowych, otrzymanych z frakcji olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn o temperaturze wrzenia 180 – 500°C i/lub produkty ich addycji z α -tlenkami alkenowymi, poddaje się reakcji z izocyjanianami, korzystnie aromatycznymi.