

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97737

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.05.75 (P. 180131)

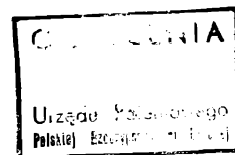
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 16.10.1978

MKP C08g 22/38

Int. Cl.²
C08G 18/20



Twórcy wynalazku: Krystian Weber, Wojciech Zagórski, Jerzy Wojciechowski, Marianna Spadło, Zofia Kubica, Kazimierz Konieczny, Tadeusz Szczepański, Franciszek Brzuchacz, Piotr Nowakowski, Jerzy Torbus

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania pianek poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pianek poliuretanowych przez poliaddycję związków zawierających aktywne wodory z poliizocyjanianami.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania pianek poliuretanowych polegają na sporządzeniu mieszanek polieterolowych przez zmieszanie polieteroli propylenowych lub etylenowych lub propylenowo-etylenowych opartych na alkoholach wielowodnotlenowych i/lub żywic typu nowolakowego ze związkami zawierającymi fosfor i chlor typu estrowego wpływającymi korzystnie na własności samogasnące pianek. Składniki te w temperaturze 20–30°C miesza się z katalizatorami aminowymi lub metaloorganicznymi lub ich mieszaninami, środkami spieniającymi i stabilizatorami procesu spieniania. Tak otrzymane zaaktywowane polieterole spienia się dodając 4,4'-diizocyjanianodwufenylometan względnie prepolimer zawierający od 20–45% grup NCO otrzymany z dwuizocyjaniantoluenu i polieteroli niskocząsteczkowych.

Mieszaniny poliolowe zawierające związki zmniejszające palność w skład których wchodzi łatwo odszczepialny chlor, w obecności wody używanej oprócz niskowrzących związków jako porofofor, ulegają hydrolizie z wydzieleniem kwasu solnego.

Hydroliza ta wpływa ujemnie na stabilność mieszanek poliolowych, co w procesie wytwarzania

2

pianek nie pozwala na zachowanie stałych parametrów spieniania a to z kolei uniemożliwia zastosowanie tych mieszanin poliolowych w technologiach otrzymywania pianek poliuretanowych metodą ciągłą lub periodyczną przy zastosowaniu dwustrumieniowych agregatów spieniających.

Sposobem według wynalazku pianki poliuretanowe otrzymuje się przez poliaddycję z poliizocyjanianami mieszanego polieterolu, do którego dodaje się uprzednio sporządzony układ katalityczny składający się z trzeciorzędowych amin, glikoli i wody, z poliizocyjanianami w obecności czynnika spieniającego.

Istota wynalazku polega na otrzymaniu pianek poliuretanowych z mieszanego polieterolu do którego dodaje się układ katalityczny składający się z trójetanoloaminy w ilości 0,1–7,0 części wagowych i/lub glikolu monopropylenowego lub etylenowego w ilości 0,1–7,0 części wagowych i 0,5–3,0 części wagowych trójmetylotrójetylenotrójaminy lub dwumetylocykloheksyloaminy lub dwumetyloetanoloaminy lub mieszaniny czterometyloetyloaminy (A) z pięciometylodwuetylenotrójaminy (B) w stosunku wagowym A:B wynoszącym od 1:0,3–1,0 względnie mieszaniny dwumetylocykloheksyloaminy (C) z pięciometylodwuetylenotrójaminy (B) w stosunku wagowym C:B wynoszącym od 1:0,3–1,0 i 0,1–2,0 części wagowych, wody oraz czynnika spieniającego w ilości od 1–50 części wagowych na 100 części wago-

wych polieterolu oraz ilości poliizocyjanianu w takiej aby nadmiar grup NGO wynosił od 10—25%. Poliizocyjanianami stosowanymi w sposób według wynalazku są 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan lub mieszanina 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu z toluilenodwuiizocyjanianem w stosunku wagowym 1:0,01—1,0.

Mieszany polieterol otrzymuje się przez poliaddycję w temperaturze od 40—90°C najkorzystniej 60°C tlenku alkilenu i/lub epichlorowcohydryn do kwasu fosforowego zawierającego 74—76% P_2O_5 . Poliaddycję prowadzi się w obecności uprzednio otrzymanych polieteroli — adduktów tlenków alkilenu i/lub epichlorowcohydryn związków wielowodorotlenowych zawierających od 2—6 grup wodorotlenowych lub w obecności oksyalkilenu żywic fenolowo-formaldehadowych, lub w obecności polieteroli rozgałęzionych zawierających pierścienie aromatyczne, przy czym stosunek wagowy poszczególnych polieteroli do kwasu fosforowego wynosi 1:30, a stosunek wagowy tlenków alkilenu i/lub epichlorowcohydryn do kwasu fosforowego wynosi 3—6:1.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowych z mieszanych polieteroli, które wykazują niską stabilność w obecności wody.

Stosowanie odpowiednio otrzymanego układu katalitycznego, który w swoim składzie między innymi zawiera wodę niezbędną w procesie spieniania dla uzyskania potrzebnych parametrów spieniania, pozwala na otrzymanie pianek poliuretanowych w których stosunek własności mechanicznych oznaczanych prostopadle do kierunku wzrostu pianki do równoległych jest bliski jedności. Ze względu na to, że reakcja pomiędzy wodą z izocyjanianem jest reakcją egzotermiczną, co wpływa w zasadniczy sposób na parametry spieniania gdyż ze wzrostem zawartości wody parametry spieniania ulegają skróceniu, układ katalityczny z dodatkiem wody w recepturze reguluje różnicę pomiędzy czasem kremowania, a czasem wiązania wywierając zasadniczy wpływ na wypełnienie pianką poliuretanową przestrzeni międzyokładzinowej oraz wpływając na przyczepność pianki do okładzin jak również na stopień usieciowania pianki. Własności te mają szczególne znaczenie przy wytwarzaniu płyt warstwowych z rdzeniem poliuretanowym.

Przykład I. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 396 dodaje się kolejno, 10 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 10 części wagowych trójetanolaminy, 700 części wagowych glikolu monopropylenowego, 300 części wagowych trójmetylotrójetylenotrójaminy i 10 części wagowych wody, po czym miesza się przez 60 minut w temperaturze 20°C, 25 części wagowych monofluorotrójchlorometanu oraz 122,5 części wagowych 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu. Po czym intensywnie całość zostaje wymieszana za pomocą mieszadła o obrotach około 3 tys. obrotów/minutę przez 5 sek., a następnie otrzymaną mieszaninę wylewa się do formy w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 8 sek
czas wiązania	— 55 sek
czas wznostu	— 60 sek
gęstość pozorną	— 48 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie	— 3,2 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 3,0 kG/cm ²
palność wg ASTM 1962	— samogasnąca

Przykład II. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 368 dodaje się kolejno, 9,6 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 400 części wagowych trójetanolaminy z 300 częściami glikolu monoetylowego, 180 częściami dwumetylocykloheksyloaminy i 80 częściami wody po czym miesza się przez 60 minut w temperaturze 30°C, 137,5 części wagowych 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 22 części wagowe monofluorotrójchlorometanu.

Po intensywnym wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej za pomocą mieszadła o obrotach około 3 tys. obrotów/minutę przez 5 sekund mieszaninę wylewa się do formy, w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 8 sek
czas wiązania	— 36 sek
czas wzrostu	— 44 sek
gęstość pozorną	— 46 kg/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	— 3,2 kG/cm ²
palność wg ASTM 1962	— samogasnąca
wytrzymałość na ścinanie	— 3,1 kG/cm ²

Przykład III. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 380 dodaje się kolejno 9,6 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 700 części wagowych trójetanolaminy z 10 częściami glikolu monopropylenowego, 50 częściami trójmetylotrójetylenotrójaminy i 200 częściami wody po czym miesza się przez 60 minut w temperaturze 30°C, 115,5 części wagowych 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 5 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Po intensywnym wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej za pomocą mieszadła o obrotach około 3 tys. obr./min. przez 5 sek mieszaninę wylewa się do formy, w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 9 sek
czas wiązania	— 70 sek
czas wznostu	— 87 sek
gęstość pozorną	— 44 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie	— 3,0 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 3,0 kG/cm ²
palność wg ASTM 1962	— samogasnąca

Przykład IV. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 375

dodaje się kolejno, 10,5 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 500 części wagowych trójetanoloaminy z 200 częściami wagowymi glikolu monopropylenowego, 230 częściami dwumetylocykloheksyloaminy i 120 częściami wody, po czym miesza się przez około 60 minut w temperaturze 30°C i dodaje 140,5 części wagowych 4,4-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 18 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Po intensywnym wymieszaniu za pomocą mieszadła o obrotach 3 tys. na minutę przez 5 sek, mieszaninę wylewa się do formy, w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 7 sek
czas wiązania	— 32 sek
czas wzrostu	— 48 sek
gęstość pozorną	— 49 kg/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	— 3,3 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 3,2 kG/cm ²
palność wg ASTM	— samogasnąca

Przykład V. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 375 dodaje się kolejno 8,8 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 300 części wagowych trójetanoloaminy z 300 częściami glikolu monoetylowego, 100 częściami trójmetylotrójetylenotrójaminy, 100 częściami pięciometylo-dwuetylenotrójaminy i 80 częściami wody, po czym miesza się przez 50 minut w temperaturze 45°C i dodaje 134,5 części wagowych 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 22 części wagowe monofluorotrójchlorometanu. Po intensywnym wymieszaniu za pomocą mieszadła o obrotach 3 tys. na minutę przez 5 sek mieszaninę wlewa do formy, w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi.

czas kremowania	— 8 sek
czas wiązania	— 44 sek
czas wzrostu	— 58 sek
gęstość pozorną	— 55 kg/cm ³
wytrzymałość na ścinanie	— 3,6 kG/cm ²
wytrzymałość na ściskanie	— 3,4 kG/cm ²
palność wg ASTM	— samogasnąca

Przykład VI. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 405 dodaje się kolejno 7,8 części wagowych układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 500 części wagowych trójetanoloaminy z 140 częściami trójmetylotrójetylenotrójaminy, 40 częściami pięciometylo-dwuetylenotrójaminy i 100 częściami wody, po czym miesza się przez 60 minut w temperaturze 80°C i dodaje 130 części wagowych 4,4-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 20 części wagowych monofluorotrójchlorometanu. Po intensywnym wymieszaniu za pomocą mieszadła o obrotach 3 tys. na minutę przez 5 sek, mieszaninę wlewa się do formy, w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 8 sek
czas wiązania	— 34 sek
czas wzrostu	— 42 sek
gęstość pozorną	— 42 kg/cm ³
wytrzymałość na ścinanie	— 2,9 kG/cm ²
wytrzymałość na ściskanie	— 2,7 kG/cm ²
palność wg ASTM	— samogasnąca

Przykład VII. Do 100 części wagowych mieszanego polieterolu o liczbie hydroksylowej 420 dodaje się kolejno, 10 części układu katalitycznego otrzymanego przez zmieszanie 500 części wagowych trójetanoloaminy z 200 częściami glikolu monopropylenowego, 140 częściami dwumetylocykloheksyloaminy, 40 częściami pięciometylo-dwuetylenotrójaminy i 120 częściami wody, po czym miesza się przez 90 minut w temperaturze 45°C i dodaje 140,5 części 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 18 części monofluorotrójchlorometanu. Po intensywnym wymieszaniu za pomocą mieszadła o obrotach 3 tys. na minutę przez 5 sek, mieszaninę wlewa się do formy w której następuje proces spieniania.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami fizykochemicznymi:

czas kremowania	— 7 sek
czas wiązania	— 35 sek
czas wzrostu	— 40 sek
gęstość pozorną	— 49 kg/m ³
wytrzymałość na ścinanie	— 3,5 kG/cm ²
wytrzymałość na ściskanie	— 3,4 kG/cm ²
palność wg ASTM	— samogasnąca

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pianek poliuretanowych przez poliaddycję związków zawierających aktywne wodory z poliizocyjanianami, znamienny tym, że do mieszanego polieterolu dodaje się uprzednio sporządzony w temperaturze od 20—100°C układ katalityczny składający się z trójetanoloaminy w ilości 0,1—7,0 części wagowych i/lub glikolu monopropylenowego lub etylenowego w ilości 0,1—7,0 części wagowych, i 0,5—3,0 części wagowych czterometyloetylenodwuaminy lub dwumetylocykloheksyloaminy lub dwumetyloetanoloaminy lub trójmetylotrójetylenotrójaminy lub mieszaniny czterometyloetylenodwuaminy (A) z pięciometylo-dwuetylenotrójaminy (B) w stosunku wagowym A:B wynoszącym od 1:0,3—1,0 względnie mieszaniny dwumetylocykloheksylo-dwuaminy (C) z pięciometylo-dwuetylenotrójaminy (B) w stosunku wagowym C:B wynoszącym od 1:0,3—1,0 oraz 0,1—2,0 części wagowych wody, przy czym układ katalityczny stosuje się w ilości 5,0—15,0 części wagowych na 100 części wagowych polieterolu wraz z czynnikiem spieniającym w ilości od 1—50 części wagowych na 100 części wagowych polieterolu.

rolu natomiast poliizocyjanian w ilości takiej aby nadmiar grup NCO wynosił od 10—25%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliizocyjanian stosuje się 4,4'dwuiizocyjanianodwufenylometan lub mieszaninę 4,4'dwuiizocyja-

nianodwufenylometanu z toluilenodwuiizocyjanianem w stosunku wagowym 1:0,01—1,0.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik spieniający stosuje się monofluorotrójchlorometan.

