

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65865

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵, 22/44

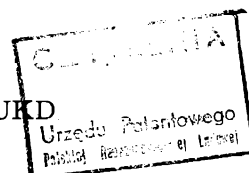
Zgłoszono: 16.X.1967 (P 123 029)

Pierwszeństwo:

MKP C08g 22/44

Opublikowano: 10.X.1972

UKD



Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Franciszek Kubala, Edward Grzywa, Jerzy Wojciechowski, Lucjan Zagala, Stefan Kotarski

Właściciel patentu: Gliwickie Zakłady Tworzyw Sztucznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania wzmocnionych sztywnych pianek poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wzmocnionych sztywnych pianek poliuretanowych.

Pianki poliuretanowe otrzymuje się przez działanie poliesterów lub polieterów na dwu lub poliizocyaniany wobec katalizatorów i środków pomocniczych. Następują dwie główne reakcje: powstawanie grup uretanowych w wyniku reakcji grup hydroksylowych poliesterów i polieterów z grupami izocyanianowymi, w wyniku czego powstaje polimer i druga reakcja pomiędzy grupami izocyanianowymi i wodą, powodująca powstawanie CO₂ i amin. Wydzielający się gaz w gęstniejącym polimerze powoduje powstawanie porowatej struktury tworzywa.

Przemysłowo otrzymuje się głównie dwa gatunki pianek — elastyczną, przez reakcję polioliu o ciężarze cząsteczkowym powyżej 2000 z bardzo reaktywnym toluilenodwuiizocyanianem oraz sztywną, przez reakcję polioliu o niskim ciężarze cząsteczkowym poniżej 400 z mało reaktywnym dwu lub poliizocyanianem. Znane są też sposoby wprowadzania do masy reakcyjnej wypełniaczy mineralnych na przykład keramzytu, kulek szklanych, włókien mineralnych oraz związków zawierających w swej budowie fosfor, chlorowec, azot, bor, tak zwanych antypirenow. Wypełniacze obniżają cenę i zwiększają termoodporność produktu, natomiast antypireny powodują samogaśnięcie lub całkowitą niepalność materiału.

2

Nieprawidłowy dobór reagentów może spowodować niekontrolowany wzrost temperatury reakcji i tak nazbyt egzotermicznej i doprowadzić do samozapalenia się masy reakcyjnej. Istnieje szereg sposobów wyeliminowania tego niebezpieczeństwa, a mianowicie stosowanie kombinacji katalizatorów aminowych i metaloorganicznych wolno działających, stosowanie polimeryzacji dwustopniowej, preparowanie poliizocyanianów wolno reagujących, stosowanie, zwłaszcza przy produkcji pianek sztywnych, lotnych rozpuszczalników typu freonów, odbierających ciepło reakcji. Mimo tych zabiegów nie udało się dotychczas zastosować do produkcji pianek sztywnych, coraz powszechniej stosowanych jako izolacja termiczna chłodzi starych i przenośnych, izolacja środków transportu, a ostatnio do budowy ścian osłonowych i stropodachów w budownictwie — taniego i najbardziej dostępnego toluilenodwuiizocyanianu w metodzie jednostopniowej.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych o dobrych właściwościach wytrzymałościowych, w którym możliwe byłoby zastosowanie toluilenodwuiizocyanianu, stosowanego dotychczas jedynie do wytwarzania pianek miękkich, unikając samozapłonu masy reakcyjnej.

Wbrew przewidywaniom stwierdzono, że zastosowanie odpadów z tworzyw termoutwardzalnych w postaci skrawków, wiórek, opilek, pyłów itp.

nie tylko nie powoduje obniżenia jakości pianki poliuretanowej, ale podnosi jej wytrzymałość termiczną i mechaniczną, a ponadto obniża temperaturę reakcji spieniania, co umożliwia zastosowanie do reakcji reaktywnych toluilenodwuiizocyjanianów.

Sposób wytwarzania sztywnych pianek według wynalazku polega na tym, że poddaje się reakcji poliole o ciężarze cząsteczkowym 300—1500 zmieszane z wypełniaczem — odpadami powstałymi przy produkcji wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych, wobec katalizatorów i substancji pomocniczych, z toluilenodwuiizocyjanianem utrzymując temperaturę reakcji spieniania w granicach 70—130°C. Jako poliole stosuje się poliestry, polietera lub ich mieszaniny, najlepiej rozgałęzione.

W charakterze odpadów stosuje się niesortowane lub sortowane skrawki, wióry, wycieki z nośnikami organicznymi takimi jak papiery, tkaniny, włókna lub nośnikami nieorganicznymi takimi jak tkaniny, włókna szklane, azbestowe, mika i inne. Odpady te stosuje się w ilości od kilku do 80% wagowych uzyskanej pianki. Łącznie z tymi odpadami możliwe jest wprowadzenie do masy reakcyjnej dodatku znanych wypełniaczy włóknistych, zwłaszcza mineralnych lub też innych wypełniaczy, jak trocin drzewnych, zmielonej kory drzewnej, rozdrobnionej słomy, plew, paździerzy, torfu, włókna łykowego i jego odpadów, najlepiej w ilości 10—20% wagowych w stosunku do odpadów tworzyw termoutwardzalnych.

W celu uzyskania pianki niepalnej lub samogasnącej, do masy reakcyjnej, obok odpadów należy wprowadzić takie substancje jak: trójtlenek antymonowy i polichlorek winylowy najlepiej emulsyjny, trójtlenek β -etylofosforan, trójkrezylofosforan i polichlorek winylowy, nierozpuszczalne w wodzie fosforany NH_4Br , NH_4Cl . Ważny jest jednak stosunek poszczególnych związków antypirenowych do siebie i ich stosunek wagowy do całej masy pianki. Na przykład dla mieszaniny Sb_2O_3 i PCV najkorzystniejszy stosunek powodujący niepalność wynosi jak 7:9, a sumaryczny procent tych antypirenowych do palnej części pianki (poliol i dwuiizocyjanian) wynosi 14—15%. Przy zastosowaniu antypirenu fosforowego i chlorowca, dla uzyskania samogaśnięcia należy użyć takich ilości dodatków antypirenowych, ażeby w piance było 2—3% fosforu i 5—7% chlorowca.

Do wytwarzania pianek poliuretanowych z wypełniaczami używa się klasycznych katalizatorów, takich jak aminy trzeciorzędowe i drugorzędowe w połączeniu z metaloorganicznymi związkami pierwiastków IV i V grupy układu okresowego lub solami metali ciężkich na przykład ołowiu z kwasami organicznymi itp.

Jako substancje spieniające stosuje się wodę i/lub lotne ciecze, jak freon, chloroform, czterochlorek węgla, acetaldehyd itp. Gęstość pianki reguluje się dodatkiem wody, względnie poroformu, zaś grubość i ilość porów — jakością, ilością oraz stosunkiem katalizatorów metaloorganicznych i aminowych.

W wyniku zastosowania wypełniacza według wynalazku zmniejsza się reaktywność środowiska reakcji, co pozwala na zastosowanie reaktywnych toluilenodwuiizocyjanianów bez obawy wystąpienia samozapłonu lub przegrzania pianki w bloku. Szczególnie korzystne jest stosowanie mieszaniny izomerów toluilenodwuiizocyjanianu. W niektórych wypadkach, zwłaszcza przy zastosowaniu 100 procentowego izomeru 1,4 toluilenodwuiizocyjanianu, celowy jest dodatek do 20% małoaktywnego dwu- lub poliizocyjanianu. Adhezja wytworzonej pianki do innych tworzyw nie ulega zmianom — pianka może być nanoszona na papier, drewno, metal, tworzywa sztuczne, azbestocement, beton i inne materiały ceramiczne.

Rozwiązanie według wynalazku jest bardzo korzystne ze względów ekonomicznych, ponieważ zmienia stosunek polioliu do dwuiizocyjanianu na korzyść tego pierwszego, pozwala zastosować o połowę tańszy toluilenodwuiizocyjanian oraz pozwala użyć odpady trudne do utylizacji.

Przykład I. Do kubka z papieru parafinowego 750 ml wprowadza się polioliu typu polieteru o liczbie hydroksylowej 440 i ciężarze cząsteczkowym około 400, uzyskanego z gliceryny i tlenu propylenowego w ilości 100 g, 4 g wody, 0,5 g trójtetanoloaminy, 0,2 g środka emulgującego o nazwie handlowej olej silikonowy L-520, 0,4 g katalizatora cynoorganicznego na przykład 2-etylokapronianu cynawego i całość miesza przy pomocy mieszadła mechanicznego przez 2 minuty. Następnie wprowadza się 80 g odpadów bakelitowych z nośnikami mineralnymi (włókno szklane, mika, azbest). Następnie podczas mieszania wprowadza się 123 g toluilenodwuiizocyjanianu zawierającego 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6 i po 10 sekundach miesza, następnie wlewa całość do formy. Uzyskuje się bardzo sztywną i silną piankę, o gęstości około 30 kg/m³.

Przykład II. Do kubka jak w przykładzie I wprowadza się 100 g polieteru uzyskanego z tlenu propylenowego i alkoholu trójwodorotlenowego o liczbie hydroksylowej 240 to znaczy o ciężarze cząsteczkowym około 700, 4 g wody, 0,5 g trójtetanoloaminy, 0,2 g oleju silikonowego o nazwie handlowej „Silcocoell 380”, 0,1 g katalizatora cynoorganicznego 2-etylokapronianu cynawego i miesza całość w ciągu 2—3 minut. Następnie wprowadza się 80 g odpadów bakelitowych z nośnikami organicznymi (papier, tkaniny) dobrze rozdrobnionych i pozbawionych pyłów. Do całości podczas mieszania wprowadza się 90 g toluilenodwuiizocyjanianu 80/20 to znaczy zawierającego 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6, miesza jeszcze 10—15 sekund i wlewa całość do formy. Następuje egzotermiczna reakcja oraz spienianie. Uzyskana pianka jest sztywna, zwarta i posiada gęstość od 30 do 40 kg/m³.

Przykład III. Do kubka o pojemności 500 ml wprowadza się polieter o liczbie hydroksylowej 240 i ciężarze cząsteczkowym około 700, 4 g wody, 0,1 g DABCO (trójtetylenodwuaminy), 0,4 g stearynianu ołowianowego, 0,2 g oleju silikonowego „Silcocoell 380” i miesza się całość w ciągu 3 mi-

nut. Następnie wprowadza się 60 g odpadów bakelitowych, 14 g Sb_2O_3 i 18 g PCV (polichlorek winylowy, najlepiej emulsyjny), 10 g fosforanu trójkrezyłowego i całość miesza 1 minutę, dodając następnie 90 g toluilenodwuwizocyjanianu 70/30 to znaczy zawierającego 70% izomeru 2,4 i 30% izomeru 2,6. Całość miesza się bardzo energicznie przez 15 sekund i wlewa do formy, gdzie następuje spienianie. Uzyskana pianka jest samogasnąca, sztywna i posiada gęstość około 40 kg/m³.

Przykład IV. 100 g polioliu trójfunkcyjnego o liczbie OH 225 i ciężarze cząsteczkowym około 750 wprowadza się do kubka, dodaje 0,2 g katalizatora dwubenzynianu dwubutylocyny, 0,2 ml ametu, 3,5 g wody i całość miesza energicznie przy pomocy szybkoobrotowego mieszadła. Następnie dodaje się 60 g odpadów rozdrobnionych i posortowanych (bez pyłów) zawierających nośnik organiczny jak papier, tkaninę oraz żywicę termoutwardzalną, 20 g waty szklanej, żużlowej lub azbestowej i całość miesza energicznie przez 1–2 minut, a następnie nie przerywając mieszania wprowadza się 75 g toluilenodwuwizocyjanianu (izomerów 2,4 i 2,6 w stosunku 80/20). Po 15 sekundach do 25 sekund mieszania, całość wlewa się do formy. Uzyskuje się piankę wytrzymałą na ściskanie, o dużej adhezji do metalu, tworzywa sztucznego, papieru itp., o gęstości 40 kg/m³.

Przykład V. 100 g polioliu czterofunkcyjnego otrzymanego z pentaarytrytu i tlenku propylenowego o liczbie hydroksylowej 225 i o ciężarze cząsteczkowym około 1000 wprowadza się do kubka 500 ml, dodaje 0,1 g octanu ołowiu, 0,2 g oleju silikonowego L 520, 0,2 g trójetylenodwuaminy i 2 g wody. Całość miesza się energicznie. Następnie wprowadza się 70 g wiórów i strużyn powstałych przy obróbce płyt unilamowych oraz 30 g waty żużlowej. Po dobrym wymieszaniu wprowadza się mieszaninę złożoną z 15 g freonu i 58 g toluilenodwuwizocyjanianu z zawartością około 100% izomeru 2,4 i miesza jeszcze 15–20 sekund. Całość wlewa się do formy. Uzyskana pianka jest sztywna, o dużej wytrzymałości mechanicznej i termicznej i gęstości około 50 kg/m³.

Przykład VI. Do kubka 500 ml wprowadza się 50 g polieteru trójfunkcyjnego o ciężarze cząsteczkowym około 400 i liczbie hydroksylowej 440 oraz 50 g polieteru czterofunkcyjnego o ciężarze cząsteczkowym około 1000 i liczbie hydroksylowej około 225. Następnie dodaje się 0,1 g octanu ołowianego, 0,2 g trójetylenodwuaminy, 4 g wody

i 0,2 g oleju silikonowego „Silcocell 380”. Całość miesza się dokładnie przy pomocy szybkoobrotowego mieszadła i dodaje 80 g odpadów mikowych lub podobnych. Po 2 minutach mieszania, do kubka wlewa się 20 g tróchlorobetaetylofosforanu i 97 g toluilenodwuwizocyjanianu, zawierającego 100% izomeru 2,4. Po 15–20 sekund mieszania, zawartość kubka wlewa się do foremki. Uzyskuje się piankę sztywną, samogasnącą, o gęstości około 45 kg/m³ oraz dużej wytrzymałości na ściskanie i dużej odporności termicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wzmocnionych sztywnych pianek poliuretanowych przez reakcję polioli z izocyjanianami i dodatkiem wypełniaczy, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji polioli o ciężarze cząsteczkowym 400–1500 zmieszane z odpadami powstałymi przy produkcji wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych ewentualnie z dodatkiem znanych wypełniaczy, wobec katalizatorów i substancji pomocniczych z toluilenodwuwizocyjanianami, utrzymując temperaturę reakcji spieniania w granicach 70–130°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polioli stosuje się poliestry, polietera i ich mieszaniny, najlepiej rozgałęzione.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako odpady powstałe przy produkcji wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych stosuje się niesortowane lub lepiej sortowane skrawki, wióry, wycieki z nośnikami organicznymi takimi jak papiery, tkaniny, włókna, lub nośnikami nieorganicznymi takimi jak tkaniny, włókna szklane, azbestowe, mika i inne, w ilości od kilku do 80% wagowych uzyskanej pianki.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje spieniające stosuje się wodę i/lub lotne ciecze.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się aminy trzeciorzędowe w połączeniu z metaloorganicznymi związkami pierwiastków IV i V grupy układu okresowego, lub ich solami z kwasami organicznymi.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje pomocnicze stosuje się dodatki, powodujące samogaśnięcie pianki poliuretanowej, najlepiej Sb_2O_3 ze związkami chlorowcowymi i tróchlorobetaetylofosforan.