

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101798

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.04.77 (P. 197284)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.²

C08G 18/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Henryk Masłowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński,
Andrzej Michalak, Józef Papiński

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

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych metodą jednostopniową. Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe posiadają wyższą odporność termiczną i niższą palność niż konwencjonalne sztywne pianki poliuretanowe.

Konwencjonalne sztywne pianki poliuretanowe mogą być stosowane jako materiał izolacyjny w temperaturze do 120°C. Palność tego typu pianek obniża się poprzez wprowadzenie opóźniaczy palenia, które jednak nie podwyższają odporności termicznej tych pianek. Znaczne podwyższenie odporności termicznej uzyskuje się na drodze wbudowania do pianek pierścieni izocyjanurowych. Zwiększenie zawartości pierścieni izocyjanurowych w piance powoduje podwyższenie odporności termicznej i jednocześnie obniżenie palności pianek. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe można otrzymać metodą prepolimerową lub jednostopniową. W metodzie prepolimerowej w pierwszym etapie poliizocyjanian poddaje się wstępnej trimeryzacji i otrzymany prepolimer poddaje się spienieniu.

Metoda jednostopniowa polega na takim dobraniu układu katalitycznego, aby trimeryzacja poliizocyjanianu zachodziła jednocześnie ze spienieniem. Ponadto układ s-triazynowy można wprowadzić do pianki poprzez zastosowanie polioli zawierających ten układ do otrzymywania pianek. Najbardziej atrakcyjną technologicznie metodą otrzymywania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych jest metoda jednostopniowa. Podczas syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w masie reakcyjnej przebiega szereg reakcji chemicznych. Największe znaczenie posiada reakcja poliizocyjanianu z poliolem oraz reakcja trimeryzacji poliizocyjanianu. Oprócz tego mogą przebiegać również reakcje prowadzące do tworzenia wiązań alofonianowych, biuretowych i karboduimidowych. Układ katalityczny dla pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej powinien zawierać w najprostszym przypadku katalizator będący jednocześnie katalizatorem reakcji poliizocyjanian-poliol oraz reakcji trimeryzacji. Szereg podstawowych znanych katalizatorów reakcji poliizocyjanian-poliol i reakcji trimeryzacji wymieniono w książce W.Olczyka „Poliuretany” WNT Warszawa 1968. Jako katalizatory stosuje się związki z grup: amin III-rzędowych, alkoholanów, soli kwasów organicznych, tlenków, związków metaloorganicznych i ich kombinacje.

W znanych rozwiązaniach stosuje się wieloskładnikowe układy katalityczne. Znane jest wykorzystanie 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu w syntezie pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w mieszaninie z innymi katalizatorami (opis patentowy USA nr nr 3793236 /1974/ i 3799896 /1974/). Katalizator ten może być również stosowany w syntezie lanych elastomerów poliuretanowych zawierających pierścienie izocyjanurowe (opis patentowy nr 98552). W syntezie pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych znalazły również zastosowanie w mieszaninie z innymi katalizatorami trójetylenodwuamina (opisy patentowe USA nr nr 3723363, 3793236, W.Olczyk „Poliuretany”), dwumetyloetanoloamina (opis patentowy USA nr 3723363) i związki cynoorganiczne (opis patentowy USA nr 3793236, W.Olczyk „Poliuretany”). Otrzymywane pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe posiadają podstawowe własności fizyko-mechaniczne na poziomie konwencjonalnych sztywnych pianek poliuretanowych. Poważną wadą otrzymywanych w ten sposób pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych jest ich znaczna kruchość sięgająca kilkudziesięciu procent.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania niekrujących pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych metodą jednostopniową. Odpowiednie zsynchronizowanie szybkości przebiegających egzotermicznych reakcji poliizocyjanianu z poliiolem, trimeryzacji poliizocyjanianu, wzrostu łańcucha itp. uzyskuje się przez odpowiedni dobór składu jakościowego i ilościowego układu katalitycznego. Pozwala to na otrzymanie pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej o niskiej kruchości. Wcześniej stwierdziliśmy przydatność do syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu otrzymywanego w sposób opisany w opisie patentowym nr nr 94421 i 97741.

Istota wynalazku polega na tym, że dwukomponentowy układ surowcowy spienia się techniką natrysku komponentów w temperaturze 13–28°C najkorzystniej $20 \pm 2^\circ\text{C}$ przy stosunku wagowym komponentu zawierającego polieterol, kopolimer polisiloksanopolioksypropylenowy, fosforan trój/2-chloroetylowy/, katalizatory i monofluorotrójchlorometan do polimetylenopoli(fenyloizocyjanianu) od 1:0,70 do 1:1,8, najkorzystniej od 1:1 do 1:1,8 przy czym jako katalizatory stosuje się techniczny 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenol w ilości 2–12 najkorzystniej 6–10, dwumetyloetanoloaminę w ilości 1–3, trójetylenodwuaminę w ilości 0,1–4 i kaprylan cynawy w ilości 0,1–1 części wagowych na 100 części wagowych polimetylenopoli(fenyloizocyjanianu)/. Układ katalityczny stosuje się w ilości od 8 do 15 części wagowych na 100 części wagowych polimetylenopoli(fenyloizocyjanianu)/.

Piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową natryskową otrzymuje się przy stosunku równoważnikowym poliizocyjanianu do polieterolu od 1:1 do 10:1, najkorzystniej od 1:1 do 5:1.

Zaletą wynalazku jest technicznie prosty jednoetapowy sposób wytwarzania pianek poliuretanowopoliizocyjanurowych natryskowych. Otrzymana sposobem według wynalazku pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa natryskowa w stosunku do znanych rozwiązań wyróżnia się tym, że jest niekrucho lub posiada bardzo małą kruchość poniżej 5% ubytku masy w ciągu 10 minut bębnowania według ASTM C-421 oraz temperaturę mięknienia powyżej 200°C według DIN 53423. Dwukomponentowy układ surowcowy pozwala na spienienie bez przeszkód w miejscu stosowania pianki jako izolacji.

Omawiany sposób zilustrowano następującymi przykładami.

Przykład I. (w częściach wagowych). Komponent A sporządza się przez dokładne wymieszanie 1000 polioksypropylenowanego sorbitolu o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 490$, 300 fosforanu trój/2-chloroetylowego), 68,8 kopolimeru polisiloksanopolioksypropylenowego, 105,3 trójetylenodwuaminy, 241,1 technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu, 68,9 dwumetyloetanoloaminy, 20,7 kaprylanu cynawego i 689 monofluorotrójchlorometanu. Komponent B stanowi 3444 polimetylenopoli(fenyloizocyjanianu)/ o zawartości grup –NCO 31%. Dwukomponentowy układ surowcowy o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ natryskuje się agregatem dozująco-mieszającym na wybraną powierzchnię przy stosunku komponentów A:B = 1:1,28. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o następujących własnościach: czas kremowania – 2 sek., czas wzrostu – 20 sek., czas żelowania – 16 sek., gęstość pozorna według PN-65/C-89046 – $37,3 \text{ km/m}^3$, wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu według PN-63/C-89071 – $3,57 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, w kierunku prostopadłym do wzrostu – $1,48 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, zawartość komórek zamkniętych – 93,5%, palność według ASTM D-1692-59 – niepalna, temperatura mięknienia według DIN 53424 – 205°C , kruchość według ASTM C-421 – 0,1%.

Przykład II. (w częściach wagowych). Komponent A sporządza się poprzez dokładne wymieszanie 1000 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{OH} = 490$, 150 fosforanu trój/2-chloroetylowego/, 114,8 trójetylenodwuaminy, 114,8 kopolimeru polisiloksanopolioksypropylenowego, 574,1 technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu, 114,8 dwumetyloetanoloaminy, 17,2 kaprylanu cynawego i 1148 monofluorotrójchlorometanu. Komponent B stanowi 5740 polimetylenopoli(fenyloizocyjanianu)/ o zawartości grup – NCO 31%.

Dwukomponentowy układ surowcowy o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ natrykuje się agregatem mieszająco-dozującym na wybraną powierzchnię przy stosunku komponentów A:B = 1:1,65. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o następujących własnościach: czas kremowania – 2,5 sek., czas wzrostu – 25 sek., czas żelowania – 20 sek., gęstość pozorna według PN-65/C-89046 – $41,5 \text{ kg/m}^3$, wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu według PN-63/C-89071 – $3,02 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, w kierunku prostopadłym – $1,41 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, zawartość komórek zamkniętych – 91,0%, palność według ASTM D-1692-59 – niepalna, temperatura mięknięcia – według DIN 53424 – 221°C , kruchość według ASTM C-421 – 3,45%.

Przykład III. (w częściach wagowych). Komponent A sporządza się przez dokładne wymieszanie 1000 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{\text{OH}} = 490$, 300 fosforanu trój/2-chloroetylowego/, 68,8 kopolimeru polisiloksanopolioksypropylenowego, 103,3 trójetylenodwuaminy, 241,1 technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu, 34,4 dwumetyloetanolaminy, 27,6 kaprylanu cynawego i 689 monofluorotrójchlorometanu. Komponent B stanowi 3444 polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/ o zawartości grup – NCO 31%.

Dwukomponentowy układ surowcowy natrykuje się agregatem mieszająco-dozującym na wybraną powierzchnię przy stosunku komponentów A:B = 1:1,40. Otrzymuje się piankę poliuretanowo-poliizocyjanurową o następujących własnościach: czas kremowania – 2,2 sek., czas wzrostu – 25,5 sek., czas żelowania – 26 sek., gęstość pozorna według PN-65/C-89046 – $29,5 \text{ kg/m}^3$, wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu według PN-63/C-89071 – $2,38 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, w kierunku prostopadłym do wzrostu $1,14 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, zawartość komórek zamkniętych – 92,5%, palność według ASTM D-1692-59 – niepalna, temperatura mięknięcia według DIN 53424 – 202°C , kruchość według ASTM C-421 – 3,1%.

Przykład IV. (w częściach wagowych). Komponent A sporządza się przez dokładne wymieszanie 1000 polioksypropylenowanego sorbitolu o $L_{\text{OH}} = 490$, 300 fosforanu trój/2-chloroetylowego), 13,8 kopolimeru polisiloksanopolioksypropylenowego, 41,3 trójetylenodwuaminy, 96,5 technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu, 41,3 dwumetyloetanolaminy, 8,3 kaprylanu cynawego oraz 413 monofluorotrójchlorometanu. Komponent B stanowi 1378 polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/.

Dwukomponentowy układ surowcowy natrykuje się agregatem mieszająco-dozującym na wybraną powierzchnię przy stosunku komponentów A:B = 1:0,72. Otrzymuje się piankę o następujących własnościach: czas kremowania – 2,3 sek., czas wzrostu – 16,5 sek., czas żelowania – 16,5 sek., gęstość pozorna według PN-65/C-89046 – $30,3 \text{ kg/m}^3$, wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu według PN-63/C-89071 – $2,60 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, w kierunku prostopadłym – $1,24 \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$, zawartość komórek zamkniętych – 88,0%, palność według ASTM D-1692-59 – samogasnąca, temperatura mięknięcia – 156°C , kruchość według ASTM C-421 1,8%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w reakcji polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/ z polieterolem w stosunku równoważnikowym od 1:1 do 10:1, najkorzystniej od 1:1 do 5:1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się układ katalityczny złożony z technicznego 2,4,6-trój/dwumetyloaminometyleno/fenolu w ilości od 2 do 12, najkorzystniej 6 do 10, dwumetyloetanolaminy w ilości od 1 do 3, trójetylenodwuaminy w ilości od 0,1 do 4 oraz kaprylanu cynawego w ilości od 0,1 do 1 części wagowych na 100 części wagowych polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/, a cały układ stosuje się w ilości od 8 do 15 części wagowych na 100 części wagowych polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/, przy czym układ surowcowy przygotowany najkorzystniej w postaci dwóch komponentów spienia się przez natrysk na wybraną powierzchnię w temperaturze $13\text{--}28^\circ\text{C}$, najkorzystniej $20 \pm 2^\circ\text{C}$ przy stosunku wagowym komponentu zawierającego polieterol, kopolimer polisiloksanopolioksypropylenowy, fosforan trój/2-chloroetylowy/, monofluorotrójchlorometan i katalizatory do polimetylenopoli/fenyloizocyjanianu/ od 1:0,70 do 1:1,8, najkorzystniej od 1:1 do 1:1,8.

