

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97741

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.03.76 (P. 188231)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP

C08g 22/34

Int. Cl.².

C08G 18/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Biuro Patentowe w Warszawie

Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Henryk Maślowski, Bogusław Czupryński,
Maria Babińska, Leonard Szezepkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania pianek poliuretanowopoliizocyjanurowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pianek poliuretanowopoliizocyjanurowych.

Znane są sposoby otrzymywania pianek poliuretanowopoliizocyjanurowych metodą jednostopniową i prepolimerową z zastosowaniem różnego rodzaju katalizatorów. Pianki te posiadają podwyższoną odporność termiczną i mogą być stosowane jako izolacja termiczna długotrwale w temperaturze 150°C, a okresowo nawet 180°C. Zachowują one podstawowe własności fizyko-mechaniczne sztywnej pianki poliuretanowej poza kruchością. Ze wzrostem stosunku równoważnikowego poliizocyjanian-potiol wzrasta również kruchość pianki. Problem kruchości pianki poliuretanowopoliizocyjanurowej otrzymywanej metodą jednostopniową nie został praktycznie rozwiązany. Kruchość pianek otrzymanych tą metodą osiąga wartość 40–70% ubytku masy oznaczonego według metody ASTM C–421 [J.Cell.Plast. 1972 8, 194–200; opis patentowy USA nr 3793236 (1974)] Znacznie niższą kruchość posiadają pianki poliuretanowopoliizocyjanurowe otrzymane metodą prepolimerową. Pianki modyfikowane prepolimerowo żywicami epoksydowymi posiadają kruchość 10–20% [opis patentowy USA nr 3793236 (1974)], diolami alifatycznymi 7–25% (opis patentowy USA nr 3676380 /1972/). Uważa się ogólnie za dobrą piankę poliuretanowopoliizocyjanurową piankę o kruchości niższej niż 35% [opis patentowy USA nr 3799896 (1974)]. Obecność wiązań karbodwumidowych, amidowych i imidowych w piankach poliuretanowopoliizocyjanurowych wpływa na obniżenie kruchości tych pianek poniżej 35% [opis patentowy USA nr 3723364 (1073)].

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie nowego sposobu pozwalającego otrzymać pianki poliuretanowopoliizocyjanurowe metodą jednostopniową o kruchości 10–30%.

Istota wynalazku polega na tym, że w sposobie tym stosuje się układ katalityczny oparty na surowym produkcie kondensacji fenolu dwumetyloaminy i formaldehydu w stosunkach molowych 1 : (1 ÷ 5) : (1 ÷ 4) wraz z trójetylenodwuaminą i dwumetyloaminoetanolem w stosunku wagowym: trójetylenodwuamina: surowy produkt kondensacji i dwumetyloaminoetanol najkorzystniej 1 : (7,5 ÷ 15) : (1 ÷ 2).

Układ katalityczny stosuje się najkorzystniej 5 ÷ 9% wagowych w stosunku do ilości poliizocyjanianu.

Zaletami sposobu otrzymywania pianki poliuretanowopoliizocyjanurowej według wynalazku jest to, że jest bardziej ekonomiczny ze względu na oszczędności w ilości stosowanego układu katalitycznego w wyniku zasto-

sowania surowego produktu kondensacji dwumetyloaminy i formaldehydu, pomija operację oczyszczania produktu kondensacji na drodze destylacji próżniowej, pozwala uzyskać pianki poliuretanowopoliizocyjanurowe metodą jednostopniową o kruchości poniżej 30%.

Prezentowany sposób zilustrowano następującymi przykładami.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszałko, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się 0,2875 kg surowego produktu kondensacji fenolu, dwumetyloaminy i formaldehydu w stosunku molowym 1 : 3,2 : 3,2. Następnie dodaje się 0,0575 kg kopolimeru polisiloksanopolioksyalkilenowego, 0,038 kg trójetylenodwuaminy, 0,0575 kg dwumetyloaminoetanolu i 1 kg polieteropoliolu o liczbie hydroksylowej 460 mg KOH/g i temperaturze 40°C. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę schładza się do temperatury 15°C i wprowadza się 1,15 kg trójchlorofluorometanu. Otrzymaną przedmieszkę o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ poddaje się spienianiu z 5,75 kg polimetylenopoli/fenylenoizocyjanianu/ o zawartości grup NCO 31%. Otrzymaną piankę termostatuje się w czasie 4 godzin w temperaturze 80°C i sezonuje się w czasie 90 godzin w temperaturze 22°C. Zbadane podstawowe własności uzyskanej pianki wynoszą:

gęstość pozorna wg PN-65/C-89046	– 31,7 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu wg PN-63/C-89071	– 2,31 kG/cm ²
stabilność wymiarów liniowych w 120° wg PN-69/C-89083	– +0,39%
palność wg ASTM D 1692-68	– niepalna
temperatura mięknięcia przy obciążeniu 0,5 kG/cm ²	– 220°C
kruchość wg ASTM C-421 po 2 min.	– 6,5%
po 10 min.	– 21,5%

Przykład II. Przedmieszkę sporządza się w sposób jak w przykładzie I stosując następujące ilości półproduktów: 0,483 kg surowego produktu kondensacji fenolu, dwumetyloaminy i formaldehydu, 0,0575 kg kopolimeru polisiloksanopolioksyalkilenowego, 0,0318 kg trójetylenodwuaminy, 0,069 kg dwumetyloaminoetanolu, 1 kg polieteropoliolu o liczbie hydroksylowej 460 mg KOH/g i 1,15 kg trójchlorofluorometanu. Otrzymaną przedmieszkę o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ poddaje się spienianiu z 5,75 kg polimetyleno-poli/fenylenoizocyjanianu/ o zawartości 31% grup NCO. Otrzymaną piankę termostatuje się w czasie 4 godzin w temperaturze 80°C i sezonuje się w czasie 90 godzin w temperaturze 22°C. Zmierzone podstawowe własności pianki wynoszą:

gęstość pozorna wg PN-65/C-89046	– 30,92 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu wg PN-63/C-89071	– 2,18 kG/cm ²
stabilność wymiarów liniowych w 120°C wg PN-69/C-89083	– +0,52%
temperatura mięknięcia przy obciążeniu 0,5 kG/cm ²	– 208°C
palność wg ASTM D 1692-68	– niepalna
kruchość wg ASTM C-421 po 2 min.	– 3,69%
po 10 min.	– 26,9%

Przykład III. Przedmieszkę sporządza się jak w przykładzie I, wychodząc z następujących ilości półproduktów: 0,1725 kg surowego produktu kondensacji fenolu, dwumetyloaminy i formaldehydu, 0,0345 kg kopolimeru polisiloksanopolioksyalkilenowego, 0,0209 kg trójetylenodwuaminy, 0,0345 kg dwumetyloaminoetanolu, 0,3 kg fosforanu trój/2-chloroetylowego/, 1,0 kg polieteropoliolu o liczbie hydroksylowej 460 mg KOH/g i 0,69 kg trójchlorofluorometanu. Otrzymaną przedmieszkę o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ spienia się z 3,45 kg polimetyleno-poli/fenylenoizocyjanianu/ o zawartości grup NCO 31%. Otrzymaną piankę termostatuje się w czasie 4 godzin w temperaturze 80°C i sezonuje się w czasie 90 godzin w temperaturze 22°C. Zmierzone podstawowe własności pianki wynoszą:

gęstość pozorna wg PN-65/C-89046	– 32,34 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do wzrostu wg PN-63/C-89071	– 2,8 kG/cm ²
stabilność wymiarów liniowych w 120°C wg PN-69/C-89083	– +0,56%
palność wg ASTM D 1692-68	– niepalna
temperatura mięknięcia przy obciążeniu 0,5 kG/cm ²	– 182°C
kruchość wg ASTM C-421 po 2 min.	– 1,1%
po 10 min.	– 10,6%

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania pianek poliuretanowopoliizocyjanurowych przy stosunku równoważnikowym polioizocyjanian: poliol od 1 : 1 do 10 : 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się układ katalityczny oparty na surowym produkcie kondensacji fenolu, dwumetyloaminy i formaldehydu w stosunkach molowych $1 : 1 \div 5 / : 1 \div 4 /$ wraz z trójetylenodwuaminą i dwumetyloaminoetanolem w stosunku wagowym trójetylenodwuamina: surowy produkt kondensacji i dwumetyloaminoetanol najkorzystniej $1 : 7,5 \div 15 / : 1 \div 2 /$, przy czym układ katalityczny stosuje się w ilości wagowych najkorzystniej 5–9% w stosunku do ilości polioizocyjanianu.