

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

108054

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.76 (P. 194656)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl.² C08G 18/65

Twórcy wynalazku: Władysław Walczyk, Leszek Żabski, Zbigniew Jedliński, Władysław Charnas, Barbara Haszczyc, Józef Papiński, Wawrzyniec Podkościelny, Zdzisław Pyzik

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów, Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania poliuretanów

1

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 szybkość tej reakcji jest regulowana ilością dodawanego katalizatora. Funkcjonalność oraz budowa chemiczna związków hydroksylowych i izocyjanianów określa stopień usieciowania oraz chemiczną strukturę polimeru uretanowego, co ma bezpośredni wpływ na jego własności fizyczne i palność. Przykładowo, im większa funkcyjność związków hydroksylowych i izocyjanianów, tym lepsze własności fizyczne, między innymi wytrzymałość mechaniczna i odporność cieplna sztywnych pianek poliuretanowych jako jednego z typów tworzyw poliuretanowych oraz na ogół tym mniejsza podatność tych pianek na palenie. W celu zmniejszenia palności poliuretanów do zadowalającego poziomu stosuje się opóźniacze palenia, które stanowią najczęściej organiczne związki chloru, bromu, fosforu i azotu oraz nieorganiczne i organiczne

2

związki antymonu. Również ugrupowania cykliczne w polimerach uretanowych mają wpływ na zmniejszanie podatności poliuretanów na palenie, a zwiększanie zawartości układów cyklicznych w polimerze uretanowym umożliwia częściowe lub całkowite wyeliminowanie dotychczas stosowanych opóźniaczy palenia.

Zwiększenie zawartości struktur cyklicznych, np. w sztywnych piankach poliuretanowych osiąga się poprzez stosowanie do reakcji poliaddycji aromatycznych polizocyjanianów i aromatyczno-alifatycznych związków wielohydroksylowych (opis patentowy brytyjski nr 1119390 (1968), 1143724 (1969), opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2236790 (1966), nr 3297597 (1967), nr 3470118 (1969); H.E. Stepniczka, J. Fire and Flammability, 1 (4), 61 (1974); opis patentowy PRL nr 98583 (1977) w miejsce ogólnie stosowanych konwencjonalnych polieteroli alifatycznych. Stosowanie wielohydroksylowych związków aromatyczno-alifatycznych jest o tyle utrudnione, że jako produkty przemysłowe zawierają one związki monofunkcyjne obniżające znacznie własności fizyczne polimerów, zaś wielohydroksylowe związki aromatyczno-alifatyczne, np. w formie oczyszczonej, nie zawierające lub zawierające znikomą ilość związków monohydroksylowych są zazwyczaj ciałami o stałej lub półstałej konsystencji, co utrudnia prowadzenie procesów wytwarzania poliuretanów, szczególnie sztywnych pianek poliuretanowych w skali technicznej. Szczególnie zwią-

szenie zawartości struktur cyklicznych w polimerze uretanowym osiąga się przez stosowanie hydroksymetylenowych związków aromatycznych, zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne typu naftalenu i o wyższym stopniu skondensowania według opisu patentowego nr 97618. Związki te jako mieszaniny związków aromatyczno-alifatycznych są wprawdzie autektycznymi mieszaninami, ciekłymi w temperaturze pokojowej, o lepkościach sprzyjających dokładnemu mieszananiu z dwu- lub polifunkcyjnym izocyjanianem w procesie wytwarzania poliuretanów, lecz zawierają one związki monohydroksylowe, kończące reakcję poliadycji izocyjanianowej, wpływającą niekorzystnie na własności fizyczne otrzymanego polimeru uretanowego, a szczególnie mogą powodować występowanie zjawiska kruchości sztywnych pianek poliuretanowych.

Inny sposób zwiększania zawartości w polimerze uretanowym struktur cyklicznych polega na prowadzeniu cyklizacji izocyjanianów do układów izocyjanurowych równocześnie z reakcją poliadycji izocyjanianowej. Otrzymuje się wówczas tworzywa poli (uretanowo-izocyjanurowe) odznaczające się zmniejszoną palnością i podwyższoną odpornością cieplną. Zwiększona zawartość struktur izocyjanurowych powoduje jednak także 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 cennych polimerów, szczególnie w postaci trudnopalnych sztywnych pianek poliuretanowych.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku cel ten można osiągnąć, jeżeli jako składnik mieszaniny związków wielohydroksylowych stosuje się dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne, otrzymane z węglowodorów aromatycznych zawartych w olejach popirolitycznych z pirolizy benzyn. Dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z mało dotychczas użytecznych, często odpadkowych olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, zawierają skondensowane pierścienie aromatyczne typu naftalenu i o wyższym stopniu skondensowania. Zawierają także azot, co wraz z zawartością pierścieni aromatycznych wpływa bardzo korzystnie na zmniejszenie palności poliuretanów, zwłaszcza sztywnych pianek poliuretanowych zawierających fosforowe opóźniacze palenia lub zawierających synergiczny układ SbCl.

Dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z węglowodorów aromatycznych zawartych w olejach popirolitycznych z pirolizy benzyn są cieczami o lepkości 2–150 tys. cP w 20°C, a ich liczba hydroksylowa wynosi od 50 do 600 mg KOH/g, zależnie od długości łańcuchów alkilowych w podstawnikach dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych pierścienia aromatycznego i od ewentualnej obecności domieszki trójhdroksylowych III-rzęd. amin alifatycznych.

Dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne są związkami dwu- i czterohydroksylo-

wymi, gdyż ilość podstawników dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych w pierścieniu aromatycznym lub w układzie skondensowanych pierścieni aromatycznych wynosi 1–2. Nie zawierają one domieszek związków monohydroksylowych, wręcz przeciwnie, mogą zawierać korzystne domieszki trójhdroksylowych III-rzęd. amin alifatycznych. Sprawia to, że otrzymany z nich polimer uretanowy nie wykazuje kruchości, gdyż związki wielohydroksylowe obecne w mieszaninie dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych wbudowują się w łańcuch polimeru uretanowego, a nawet powodują jego usieciowanie, co wpływa dodatkowo korzystnie na własności fizyczne i na zmniejszenie palności poliuretanu.

Według wynalazku mogą być użyte dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia 180°C–400°C, korzystnie z etylenowej pirolizy benzyn. Szczególnie przydatne do wytwarzania poliuretanów są dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego wrzącej w zakresie temperatur 200–250°C. Do wytwarzania poliuretanów sposobem według wynalazku mogą być również użyte dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z frakcji oleju popirolitycznego wrzących w zakresach temperatur 180–280°C, 250–380°C, 200–380°C. Frakcje te mogą zawierać naftalen, bądź może on być z nich usunięty znanymi metodami.

Dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn można otrzymać znanymi metodami, najkorzystniej przez chlorometylowanie związków aromatycznych, głównie naftalenu i jego pochodnych zawartych w olejach popirolitycznych, i działanie aminami zawierającymi co najmniej jeden wodór aktywny na powstałe chlorometylopochodne aromatyczne. Chlorometylowanie związków aromatycznych zawartych w oleju popirolitycznym przebiega najkorzystniej wskutek działania paraformaldehydu i stężonego kwasu solnego na odpowiednią frakcję oleju popirolitycznego w środowisku kwasu octowego w temperaturze 70–100°C przez 8 godzin. Na otrzymaną mieszaninę chlorometylopochodnych aromatycznych działa się w środowisku alkoholowym, korzystnie w n-butanolu, amoniakiem i/lub jego hydroksyalkilopochodnymi o ilości węgla 2–5 w łańcuchu alkilowym, zawierającymi co najmniej jeden wodór aktywny przy azocie, najkorzystniej dwuetanoloaminą, dwuizopropanoloaminą, monoetanolaminą, monoizopropanoloaminą, w temperaturze 20°C–100°C.

Oddzielone znanymi sposobami aminometylowe związki aromatyczne i/lub hydroksyalkiloaminometylowe związki aromatyczne poddaje się reakcji addycji z α -tlenkami alkenowymi, znanymi sposobami, przez stosowanie na przykład tlenku propylenu, tlenku etylenu i ich mieszanin, szczególnie w przypadku otrzymywania aminometylowych związków aromatycznych i hydroksyalkiloaminometylowych związków aromatycznych zawierających jeden wodór aktywny przy atomie azotu, oraz w przypadku pozostawienia w mieszaninie hydro-

ksyalkiloaminometylowych związków aromatycznych nadmiaru nieprzereagowanej hydroksyalkilopochodnej amoniaku użytej w reakcji podstawienia chloru w chlorometylopochodnych aromatycznych, otrzymując mieszaninę dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych ewentualnie z domieszką trójhdroksyowych amin alifatycznych.

W przypadku użycia dwu(hydroksyalkilo)amin w reakcji podstawienia chloru w chlorometylowych związkach aromatycznych i usunięcia nadmiaru nieprzereagowanej dwualkanoloaminy z produktu reakcji podstawienia, otrzymaną mieszaninę dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych można użyć sposobem według wynalazku bez poddawania tych związków reakcji addycji z tlenkami alkenowymi. W ten sposób z chlorometylopochodnych aromatycznych z oleju popirolitycznego otrzymuje się co najmniej dwuhydroksylowe związki aromatyczno-alifatyczne, nawet w przypadku gdy mieszanina produktów reakcji chlorometylowania związków aromatycznych zawiera głównie monochlorometylowe związki aromatyczne. Z reguły jednak w wyniku reakcji chlorometylowania związków aromatycznych w oleju popirolitycznym otrzymuje się mieszaninę mono- i dwuchlorometylowych związków aromatycznych, tak więc po podstawieniu chloru i w wyniku dalszych reakcji otrzymuje się z nich produkty więcej niż dwuhydroksylowe, nie zawierające związków monohydroksylowych. Jest to istotne dla zastosowania ich sposobem według wynalazku, gdyż nieobecność związków monohydroksylowych w formie zanieczyszczeń w dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związkach aromatycznych wpływa korzystnie na właściwości fizyczne otrzymanych z nich poliuretanów.

Według wynalazku, dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, stosuje się, w ilości 3—70% w mieszaninach z klasycznymi przy wytwarzaniu poliuretanów związkami wielohydroksylowymi, takimi jak polieterolami i poliestrolami. Przykłady otrzymywania tych polieteroli i poliestrolu podano w monografii: J.H. Saunders, K.C. Frisch „Poliurethanes, Chemistry and Technology”; t. I. Interscience Publishers, New York, 1962. Szczególnie korzystne jest stosowanie dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych w ilości 15—35% w mieszaninach z polieterolami oraz opóźniaczami palenia, do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności. Korzystne jest także stosowanie dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych w ilości 20—50% w mieszaninach z poliestrolami i/lub polieterolami, bez opóźniaczy palenia względnie z niewielkim dodatkiem opóźniaczy palenia, do wytwarzania sztywnych lub półsztywnych pianek poli(uretano-izocyjanurowych) o 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. do alkoholi wielohydroksylowych, takich

jak: glikole (etylenowy, propylenowy itp.), gliceryna, trójmetylopropan, 1,2,6-trójhdroksyheksan, pentaerytryt, α -metyloglikozyd, sacharoza, sorbitol, alkanoloaminy, etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenocząteroamina, nowolak fenolowo-formaldehydowy itp. Jako poliestrole w sposobie według wynalazku mogą być stosowane produkty poliestryfikacji kwasów ftalowych, kwas adypinowy itp., estrów, takich jak kaprolakton, alkoholami wielowodorotlenowymi, takimi jak glikole, gliceryna, trójmetylopropan, pentaerytryt itp.

W sposobie według 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 chlorowce, jak fosforan trój(β -chloroetylowy), fosforan trój-(dwubromopropylowy) itp.; przykładami opóźniaczy palenia reagujących z izocyjanianami (tzw. opóźniaczy reaktywnych) są poliole fosforoorganiczne, takie jak: ester dwuetylowy kwasu N,N-dwu(2-hydroksyetylo) aminometylofosfonowego, produkty poliaddycji kwasu fosforowego z tlenkiem propylenu lub epichlorohydryną, polieterole i poliestrole zawierające chlorowce itp.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku mieszaninę związków wielohydroksylowych, zawierającą dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne otrzymane z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn, poddaje się reakcji z aromatycznymi dwu- i poliiizocyjanianami wobec katalizatorów, poroformów i środków powierzchniowo czynnych.

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

Zgodnie z wynalazkiem korzystny stosunek grupy NCO:OH wynosi 0,9—1,2. Reakcję organicznych izocyjanianów z mieszaniną związków wielohydroksylowych zawierającą dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe pochodne związków aromatycznych 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 dwu(hydroksyalkilo)aminometylowe związki aromatyczne można stosować do wytwarzania poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, przykładowo do wytwarzania pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych). W tym przypadku stosunek grup NCO:OH wynosi 1,5—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. Ruma, Reviws 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 borsowy itp.).

W sposobie według 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. Saunders i K.C. Frischa.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w podanych niżej 10 przykładach ujętych w formie tabeli poprzedzonej opisem wykonania.

Przykłady I—X. Mieszaninę związków wielohydroksylowych, składającą się z A części wagowych dwuetanoloaminometylowych związków aromatycznych, o liczbie hydroksylowej AA, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia AAA°C , z pirolizy benzyn, B części wagowych produktów addycji tlenu propylenu do dwuizopropanoloaminometylowych związków aromatycznych, o liczbie hydroksylowej AA, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego o temperaturze wrzenia AAA°C , z pirolizy benzyn, C części wagowych propoksylovanego sorbitolu (o liczbie hydroksylowej 495), D części wagowych propoksylovanego pentaerytrytu (o liczbie hydroksylowej 490), E części wagowych produktu addycji epichlorohydryny do gliceryny (o liczbie hydroksylowej 400), F części wagowych poliestrolu otrzymanego

z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego (o liczbie hydroksylowej 238), G części wagowych gliceryny, H części wagowych estru dwuetylowego kwasu N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonowego (o liczbie hydroksylowej 460), z dodatkiem K części wagowych fosforanu trój(β-chloroetylowego), L części wagowych trójtlenku antymonu, M części wagowych trójtlenku fluorometanu, N części wagowych wody, P części wagowych oleju silikonowego Silicone L5340, R części wagowych N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, S części wagowych N,N-dwumetyloetanoloaminy, T części wagowych trójetylenodwuaminowy (katalizator aminowy DABCO), U części wagowych 50% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym, mieszano z W częściami wagowymi „surowego” 4,4-dwuizocyjanianu dwufenylometanu (Desmodur 44V), X częściami wagowymi poli(metylenofenylenoizocyjanianu) (PAPI).

Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wylewa się do formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 25°C otrzymuje się piankę poliuretanową względnie piankę poli(uretanowoizocyjanurową) o gęstości pozorniej $a \text{ kg/m}^3$, o wytrzymałości cieplnej podczas ściskania (według DIN 53424-1964) $b^\circ\text{C}$, o wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki $c \text{ kg/cm}^2$, samogasnącą według testu ASTM D1692-68, o długości odcinka spalonego według ASTM D1692-68) $d \text{ cm}$, o wskaźniku tlenowym $e[\text{O}_2]/[\text{O}_2]+[\text{N}_2]$, charakteryzującą się ponadto pozostałością masy $f\%$ w teście kominowym Butlera (według 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, K, L, M, N, P, R, S, T, U, W, X oraz przez symbole a, b, c, d, e, f, zestawiono w tabeli I.

Tabela I

Przykłady I—X składów mieszanin reakcyjnych oraz własności pianek poliuretanowych i pianek poli(uretanowo-izocyjanurowych) otrzymanych sposobem według wynalazku

Symbol danych liczbowych	Wyjaśnienie symboli danych liczbowych	I	II	III
1	2	3	4	5
A	Ilość mieszaniny dwuetanoloaminometylowych związków aromatycznych, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego [cz. wag.]	—	27	27
B	Ilość mieszaniny propoksylovanych dwuizopropanoloaminometylowych związków aromatycznych, otrzymanych z frakcji oleju popirolitycznego [cz. wag.]	27	—	—
AA	Liczba hydroksylowa mieszaniny A lub B [mgKOH/g]	415	392	280
AAA	Temperatura wrzenia frakcji oleju popirolitycznego z pirolizy benzyn [$^\circ\text{C}$]	200—250	200—250	200—250*)
C	Ilość propoksylovanego sorbitolu [cz. wag.]	—	—	—
D	Ilość propoksylovanego pentaerytrytu [cz. wag.]	53	53	53

c. d. Tabeli I

1	2	3	4	5
E	Ilość produktu addycji epichlorohydryny do gliceryny [cz. wag.]	—	—	—
F	Ilość poliestrolu [cz. wag.]	—	—	—
G	Ilość gliceryny [cz. wag.]	—	—	—
H	Ilość estru dwuetylowego kwasu N,N-bis (hydroksyetylo)aminometylofosfonowego [cz. wag.]	20	20	20
K	Ilość fosforanu trój(β -chloroetylowego) [cz. wag.]	—	—	—
L	Ilość trójtlenku antymonu [cz. wag.]	—	—	—
M	Ilość trójchlorofluorometanu [cz. wag.]	25	32	25
N	Ilość wody [cz. wag.]	1,0	—	1,0
P	Ilość oleju silikonowego [cz. wag.]	1,5	1,5	1,5
R	Ilość N,N-dwumetylocykloheksyloaminy [cz. wag.]	—	—	—
S	Ilość N,N-dwumetyloetanolaminy [cz. wag.]	1,6	1,6	2,0
T	Ilość katalizatora DABCO [cz. wag.]	0,4	0,4	0,5
U	Ilość 50% roztworu octanu potasu [cz. wag.]	—	—	—
W	Ilość 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu [cz. wag.]	133	117	122,5
X	Ilość poli(metylenofenylenoizocyjanianu) [cz. wag.]	—	—	—
a	Gęstość pozorna pianek [kg/m ³]	29,4	29,8	28,6
b	Wytrzymałość cieplna podczas ściskania [°C]	154,0	151,0	141,5
c	Wytrzymałość na ściskanie [kG/cm ²]			2,35
d	Długość odcinka spalonego w teście ASTM D1692-68 [cm]	3,1	3,1	10,9
e	Wskaźnik tlenowy ([O ₂]/[O ₂]+[N ₂])	22,5	22,7	22,3
f	Pozostałość masy w teście kominowym Butlera [%]	42,0	44,3	40,1

*) z frakcji oleju popirolitycznego usunięto naftalen znanymi sposobami

Symbol danych liczbo- wych	P r z y k ł a d						
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	2	3	4	5	6	7	8
A	34,6	25	25	33	33	—	50
B	—	—	—	—	—	33	—
AA	280	280	280	280	392	415	280
AAA	200—372	200—372	200—372	200—250	200—250*)	200—250	200—250
C	40	35	35	—	—	—	—
D	—	—	—	67	67	67	—
E	—	20	40	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	50
G	5,4	—	—	—	—	—	—
H	20	20	—	—	—	—	—
K	—	—	—	60	—	60	—
L	—	—	3,0	—	—	—	—
M	32	20	22	70	70	70	86
N	—	1,0	1,2	—	—	—	—
P	1,5	2,0	0,5	4,0	4,0	4,0	4,0
R	—	—	—	2,0	—	—	—
S	1,2	1,3	1,6	—	—	—	—
T	0,3	0,2	0,4	—	—	—	—
U	—	—	—	3,0	3,0	3,0	7,0
W	—	125	122	400	400	400	496
X	121	—	—	—	—	—	—
a	27,0	33,0	32,0	35,6	34,4	36,0	31,0
b	137,0	130,5	135,5	200,6	196,5	174	216
c	2,05	2,50	1,60	1,35	—	—	—
d	3,1	3,8	2,9	1,4	2,0	1,4	2,3
e	23,1	22,9	22,9	20,3	23,7	27,6	25,3
f	58,1	52,7	55,8	93,5	80,0	92,1	88,0

*) z frakcji oleju popirolitycznego usunięto naftalen znanyymi sposobami

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliuretanów, w tym także poliuretanów zawierających pierścienie izocyjanurowe, przez działanie organicznymi izocyjanianami z co najmniej dwiema 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, **znamienny tym**, że na mieszaninę związków wielohydroksylowych, zawierającą 3—70% wag. dwu(hydroksyalkilo)aminometylowych związków aromatycznych otrzymanych z olejów popirolitycznych z pirolizy benzyn o temperaturze wrzenia 180—400°C w znany sposób, korzystnie przez chlorometylowanie związków aromatycznych zawartych w olejach popirolitycznych i następnie traktowanie dwu(hydroksyalkilo) aminami, działa się izocyjanianami, korzystnie aromatycznymi.