

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

79 020

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.12.1972 (P. 159507)

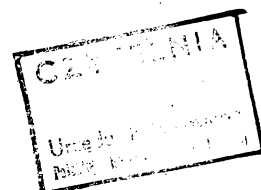
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1975

Kl. 39b⁵, 22/44

MKP C08g 22/44



**Twórcy wynalazku: Tadeusz Snieżek, Henryk Bartyka, Zdzisław Florsch,
Barbara Rymkiewicz**

**Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakład Doświadczalny „Chedom” Ośrodek
Wdrażania Nowych Wyrobów Rynkowych
Przemysłu Chemicznego, Łódź (Polska)**

Sposób wytwarzania samogasnących pianek poliuretanowych z wypełniaczem spełniającym rolę stabilizatora starzenia

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania samogasnących pianek poliuretanowych z wypełniaczem spełniającym rolę stabilizatora starzenia.

Pianki poliuretanowe otrzymuje się przez działanie polioli na dwu lub polizocyjaniany wobec katalizatorów i środków pomocniczych. W wyniku reakcji grup hydroksylowych z grupami izocyjanianowymi powstaje polimer, w wyniku zaś reakcji ubocznej – pomiędzy wodą a grupami izocyjanianowymi powstaje dwutlenek węgla i amina. Wydzielający się gaz w gęstniejącym polimerze powoduje powstanie porowatej struktury. Stosując do spieniania polioli o ciężarze cząsteczkowym od 200 do 1000 uzyskuje się pianki sztywne używane głównie do izolacji cieplnej i akustycznej.

Znane są sposoby wprowadzenia do masy reakcyjnej wypełniaczy mineralnych na przykład keramzytu, kulek szklanych włókien mineralnych, azbestu oraz wypełniaczy organicznych lub organiczno-mineralnych na przykład zmielonych odpadów tworzyw sztucznych termoutwardzalnych w postaci skrawków, wiórek, opiłek, pyłów itp.

Dodatek wypełniaczy obniża najczęściej własności izolacyjne pianki lecz poprawia wytrzymałość termiczną pianki, bardzo często odporność na palenie zwłaszcza przy współudziale takich dodatków jak trójtlenek antymonowy – polichlorek winylowy, związki fosforu, boru itd. lecz przede wszystkim obniża koszt pianki i poprawia jej własności mechaniczne.

Powszechnemu zastosowaniu wypełniaczy w piankach poliuretanowych stoją na przeszkodzie: brak specjalnych urządzeń spieniających, brak dużych ilości jednorodnych wypełniaczy w miejscu spieniania, brak badań o ujemnych wpływach niektórych wypełniaczy na trwałość pianki itd.

Celem wynalazku jest uzyskanie pianki poliuretanowej samogasnącej lub niepalnej stosując dostępny w dużych ilościach wypełniacz gumowy w formie pyłów i/lub granulatu w kombinacji z dodatkami hamującymi palenie takimi jak: trójtlenek antymonowy – polichlorek winylowy, związki chlorowcowe – związki fosforowe, związki boru i inne.

Wbrew oczekiwaniu stwierdzono, że dodatek pyłów i/lub granulatu gumowego wpływa dodatnio na od-

porność pianki poliuretanowej na starzenie, prawdopodobnie przyczyną jest siarka wydzielająca się z gumy a ponadto stwierdzono, że nie tylko dodatek antypirenow wpływa na samogaśnięcie pianki lub jej niepalność, lecz też wprowadzenie do masy co najmniej 20% polioliu zawierającego w swej budowie pierścienie aryłowe a uzyskanego przez kondensację oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem.

Dla uzyskania pianek samogasnących sztywnych używa się polioliu typu poliestrowego i/lub polieterowego, najlepiej rozgałęzionych, o ciężarze cząsteczkowym 300–1000, natomiast dla uzyskania pianek elastycznych używa się polioliu o ciężarze cząsteczkowym 1000–4000 z dodatkiem substancji hamujących palenie, używając równocześnie wypełniaczy typu pył i/lub granulatu gumowy, pył i/lub granulatu polichlorku winylowego, najlepiej spienionego.

Proces prowadzi się wobec typowych katalizatorów stosowanych do spieniania pianek poliuretanowych z łatwo lotnymi cieczami typu freonów lub bez, metodą periodyczną lub ciągłą. Granulat gumowy i polichlorku winylu używa się w formie sortowanej lub niesortowanej, z włóknem lub bez, jednak granulatu nie powinien posiadać granulacji powyżej 5 mm. Ilość odpadów gumowych nie powinna przekraczać 70% wagowych użytego polioliu, natomiast ilość polichlorku winylowego nie powinna przekraczać 90% użytego polioliu. Zwiększenie ilości odpadów stałych wypełniaczy obniża własności mechaniczne i izolacyjne pianki.

Substancje hamujące palenie, tzw. antypireny używa się w ściśle dobranych stosunkach. Zastosowanie ich w zbyt małych ilościach nie zabezpieczy samogaśnięcia pianki, użycie zaś w zbyt dużych ilościach podwyższy koszt pianki nie dając w zamian żądanych dodatkowych korzyści. Ilość trójtlenku antymonowego działającego synergicznie z polichlorkiem winylowym nie może być niższa niż 7% wagowych licząc na substancje organiczne w piance, natomiast jeśli używa się zamiast trójtlenku antymonowego fosforu, np. w formie czerwonego fosforu lub związków fosforoorganicznych, ilość fosforu nie może być niższa od 1,5% w stosunku do substancji organicznej. Ilość polichlorku winylowego użytego z trójtlenkiem antymonowym lub fosforem nie może być niższa niż 9% wagowych w stosunku do substancji organicznych pianki. Polichlorek winylowy używa się w formie proszku, najlepiej uzyskany metodą emulsyjną. Jeśli używa się do pianki wypełniacza w formie zgranulowanego polichlorku winylowego, użycie jego w formie proszku jest zbędne, jednak ilość granulatu dla zapewnienia niepalności musi być większa i powinna wynosić powyżej 14–15% wagowych użytej masy.

Dzięki zastosowaniu dużej ilości wypełniaczy oraz polioliu uzyskanego w oksyalkilenowanych fenoli, jako izocyjanianu można stosować tańszy i bardzo dostępny toluilenodwuiizocyjanian w miejsce powszechnie stosowanego do sztywnych pianek 4,4-dwufenylometanodwuiizocyjanianu lub mieszaniny obu izocyjanianów dobranych w takich proporcjach, by temperatura spieniania nie przekroczyła 160°C, a najlepiej by wahała się w granicach 125–140°C.

Przykład I. Do kubka o pojemności 600–750 ml wprowadza się 100 g polioliu trójfunkcyjnego otrzymanego przez oksypropylowanie gliceryny o liczbie hydroksylowej 400, 3 ml wody (po odliczeniu wody zawartej w polioliu) 0,4 g katalizatora aminowego, np. trójetylenodwuaminy, 1 g środka emulgującego, np. oleju silikonowego L–520, 0,3 g katalizatora cynoorganicznego lub 0,1 g octanu ołowiuowego i całość miesza się przez 1 minutę przy pomocy szybkoobrotowego mieszadła o 1000–2000 obrotów na minutę. Następnie wprowadza się 65 g pyłu gumowego, 27 g emulsyjnego polichlorku winylowego i 21 g trójtlenku antymonowego i miesza przez 0,5 minuty do uzyskania jednorodnej masy, a następnie wprowadza się 135 g 4,4-dwuiizocyjanianodwufenyli (izacyl PP, desmodur V 44, suprasec DN) i miesza całość 10–15 sekund. Po wyłączeniu mieszadła zawartość kubka wlewa się do foremki. Po 2 minutach pianka jest dojrzała i można ją wyjąć z formy a po 24 godzinach pianka posiada następujące parametry: gęstość 50–55 kg/m³, samogasnąca, wytrzymałość na ściskanie powyżej 2 kg/cm².

Przykład II. Do kubka jak w przykładzie 1 wprowadza się 100 g polieteru uzyskanego z gliceryny, tlenku propylenowego i tlenku etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 3000 z około 60% grup hydroksylowych I-rzędowych, 0,4 g katalizatora cynowego, 0,4 g trójetylenodwuaminy, 4 g wody, 0,6 oleju silikonowego, np. silcocell 380 i całość miesza się szybkoobrotowym mieszadłem przez 2 minuty, następnie dodaje się 25 g odpadów gumowych w formie rozdrobnionej, najlepiej z włókienkami tkaniny, 25 g zmielonego spienionego polichlorku winylowego, 14 g trójtlenku antymonowego i całość miesza się przez 0,5 minuty. Następnie wlewa się 50 g toluilenodwuiizocyjanianu (TDJ) i miesza się przez 10–15 sekund a zawartość kubka wlewa do formy. Pianka rośnie przez 2–3 minuty a po godzinie można wyjąć ją z formy. Pianka jest elastyczna, samogasnąca i nadaje się do produkcji uszczelek budowlanych.

Przykład III. Do naczynia jak w przykładzie 1 i 2 wprowadza się 100 g polioliu uzyskanego przez kondensację z formaliną oksyetylenowanego fenolu o liczbie hydroksylowej 220 i lepkości około 5000 cP w 25°C, 20 g polieteru uzyskanego przez oksypropylenowanie gliceryny o ciężarze drobinowym 600, 3 g wody, 0,5 g trójoctanoaminy, 0,2 g katalizatora cynowego i całość miesza się przez 2 minuty, a następnie dodaje się

40 g rozdrobnionej gumy o granulacji poniżej 3 mm średnicy, 70 g zmielonych odpadów polichlorku winylowego o granulacji poniżej 1 mm i 5 g czerwonego fosforu w formie proszku. Całość miesza się przez 0,5 minuty a następnie wprowadza się mieszanę złożoną z 35 g toluilenodwuzocyjanianu (TDJ) i 56 g izocynu PP, mieszając bardzo intensywnie przez 15 sekund i wlewając na koniec masę do formy. Po 2–3 minutach uzyskuje się sztywną piankę samogasnącą o gęstości 50–60 kg/m³ nadającą się do izolacji w budownictwie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania samogasnących pianek poliuretanowych, z wypełniaczem spełniającym rolę stabilizatora starzenia przez reakcję polioli z dwu i/lub polizocyjanianami wobec katalizatorów, wymieszanych z polichlorkiem winylowym i innymi wypełniaczami oraz substancjami antypirenowymi, **znamienny tym, że miesza się 100 części wagowych polioli, w których skład wchodzi co najmniej 20 części wagowych polioliu zawierającego w swej cząsteczce do 50% wagowych pierścieni aromatycznych, z wypełniaczami i antypirenami w ilości nie przekraczających 150 części wagowych a składających się z: pyłu i/lub granulatu gumowego w ilości od 5 do 70 części wagowych, spienionego i rozdrobnionego polichlorku winylowego w ilości 14 do 90 części wagowych a jeśli używa się jedynie emulsyjnego polichlorku winylowego jego ilość nie może być mniejsza od 9 części wagowych licząc na całą masę, co najmniej 7 części wagowych trójtlenku antymonowego licząc na całą masę a jeśli w miejsce trójtlenku antymonowego używa się fosforu lub jego związków ilość fosforu nie może być mniejsza od 1,5 części wagowych licząc na całą masę – z taką ilością katalizatorów, środków pomocniczych i ekwiwalentną ilością dwu i/lub polizocajanianów, ażeby temperatura egzotermicznej reakcji spieniania nie przekroczyła 160°C a najkorzystniej, by mieściła się w granicach 125° do 140°C.**