

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT  
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
București



(11) Nr. brevet: **107663 B1**  
(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 G 18/14

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **143931**

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr. &

(22) Data de depozit: **14.07.88**

(62) Divizată din cererea:  
Nr. &

(30) Prioritate: **16.07.87/DK/3701/87;**  
**23.12.87/DK/6828/87**

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr. **14.07.88 PCT/DK 88/00120**

(41) Data publicării cererii:  
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr. **WO 89/00594/26.01.89**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**30.12.93 BOPI nr. 12/93**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**DE 2918552 A1; US 4256849**

(45) Data publicării brevetului:  
BOPI nr.

(71) Solicitant: (72)

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: **Hans Jorgen Ostergaard, Logten, Skodstrup, DK**

(54) **Procedeu pentru obținerea spumelor plastice, în special,  
a spumelor poliuretanic**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea spumelor poliuretanic, utilizând drept agent porofor un amestec de difluoromonoclorometan și 1,1,1-triclorețan. În acest

mod, se înlocuiește freonul, agentul porofor utilizat curent în acest scop și, implicit, se elimină astfel efectul distrugător asupra stratului de ozon, pe care acesta îl are.

Revendicări: 2

RO 107663 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea spumelor poliuretanică.

Se știe că largă răspândire a producției produșilor de spumă poliuretanică este bazată pe utilizarea unui amestec constituit dintr-un polioliol și un agent profor conținut într-un lichid, având o temperatură de fierbere, în general scăzută, acest amestec fiind adus să reacționeze cu izocianatul pentru a produce o polimerizare a polioliolului, prin aceasta fiind generată căldură suficientă care să producă fierberea agentului profor și prin aceasta să producă vapori care condiționează formarea bulelor de aer sau a celulelor în material.

Unul dintre agenții corespunzători pentru acest scop este monofluortriclorometanul, numit Freon 11, CPC-11 sau R-11, al cărui punct de fierbere este de aproximativ 24°C, adecvat pentru producerea spumei chiar în condiții de temperatură normală. O proporție mare de compuși spumați obișnuiți se utilizează pentru scopuri de izolare a căldurii, și în acest caz este important ca R-11 să posede o greutate moleculară ridicată astfel, încât vaporii să umple celulele și prin aceasta să contribuie la capacitatea ridicată de izolare.

Pe parcursul multor ani, obținerea spumelor poliuretanică s-a bazat pe utilizarea relativ ușor accesibilă a lui R-11, dar după cum se cunoaște, acesta produce mari probleme pentru mediul înconjurător, el fiind responsabil, se pare, de distrugerea stratului protector de ozon, care înconjoară planeta.

Pe acest fundal, vaste eforturi științifice au fost întreprinse pentru găsirea substituentului aplicabil practic pentru R-11, dar, totodată, fără rezultate utilizabile. Există multe propuneri din lumea laboratoarelor, unde unele au presupus ingrediente utili, dar practic toate având dezavantaje, ce nici în prezent și nici în viitor nu vor face posibil ca acești ingrediente să fie accesibili pe scară in-

dustrială, în manieră realistă.

Cercetarea metodică pentru substituentul lui R-11 este, natural, concentrată în primul rând asupra grupului de compuși legat de R-11, de exemplu hidrocarburi halogenate, dintre care unele prezintă greutatea moleculară ridicată dorite. Unii din acești compuși pot fi bine utilizați drept agenți porofori, chiar fără să influențeze în rău stratul de ozon amintit, dar din nefericire cu anumite alte dezavantaje. De exemplu, clorura de metilen, având punctul de fierbere 47°C poate fi uneori utilizabilă, dar poate fi dăunătoare sănătății.

La o analiză mai profundă a acestor substanțe din grupul amintit rămân foarte puține, și acestea din nefericire prezintă dezavantajul că au punctele de fierbere fie prea ridicate, fie prea scăzute față de un punct de fierbere rezonabil, apropiat de temperatura camerei. Astfel, temperatura de fierbere a lui R-22 este de aproximativ - 40°C.

Cu toate acestea trebuie menționat că, chiar R-22 a fost sugerat ca agent profor cu mult înainte de cercetarea științifică recent legată de distrugerea ozonului. Astfel, deja brevetul SUA nr. A-3.391.093 prezintă că R-22 este avantajos față de R-12, prin aceea că el este mai ușor solubil în polioliol, și o bună solubilitate este decisivă pentru condițiile de generare a vaporilor la o densitate scăzută a produșilor spumați. Este evident, totuși, că R-11 este avantajos față de R-12, în parte datorită solubilității sale mai bune și datorită faptului că el poate fi manipulat la temperatura camerei la presiunea ambiantă.

S-a sugerat, de asemenea, ca să se utilizeze ca agent profor amestecuri diferite de lichide relevante, de exemplu R-11 și R-12 sau R-11 și R-22, dar aceasta nu a condus la rezultate industriale utilizabile pentru amestecuri fără R-11. În multe cazuri, unde nu se utilizează R-11, se prescrie utilizarea mașinilor de spumă, unde are loc o spumare inițială sub influența unui component deja exis-

tent în duza de livrare, pe când celălalt component este adăugat separat, imediat după duză, astfel ca până la amestecarea componentilor să fie posibilă manevrarea componentilor separat prin temperatura lor corespunzătoare și condițiile de presiune, de asemenea corespunzătoare. În practică, totuși, este desigur preferabil să se utilizeze un compus care deja include toate cerințele unui agent porofor și care să fie capabil să fie utilizat la temperatura și presiunea ambiantă, mai ales putând fi pus împreună cu izocianatul. Acest lucru este posibil cu utilizarea lui R-11.

Un agent porofor fără R-11, pentru un astfel de uz pe scară industrială, nu a putut fi furnizat de cercetările științifice de până acum.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că utilizează drept agent porofor un amestec de difluoromonoclorometan și 1,1,1-triclorețan în raport în greutate de până la 1:3, eventual în amestec cu butan, propan sau pentan, în ambele cazuri amestecul ce constituie agentul porofor fiind stabil și utilizabil la temperatura și presiunea normală, spumarea decurgând în prezența a cel puțin doi catalizatori cu activitate selectivă funcție de temperatură, unul la începutul și altul la sfârșitul intervalului de fierbere al amestecului de agent porofor.

Conform invenției, s-a descoperit că un agent porofor excepțional poate fi obținut ca un amestec de doi compuși selectați direct din grupul de substanțe amintite, dar fiecare din ei fiind absolut neutilizabil individual, având temperatura de fierbere mult diferită de temperatura ambiantă. Unul din acești compuși este 1,1,1-triclorețanul, al cărui punct de fierbere este de peste 75...76°C, în timp ce, celălalt compus este difluoromonoclorometanul, adică numitul R-22, al cărui punct de fierbere este de aproximativ -41°C. 1,1,1-triclorețanul este o substanță scumpă, solubilă, bine utilizabilă, care are o greutate moleculară ridicată; punctul

de fierbere relativ foarte ridicat poate fi coborât prin amestecarea lui R-22, cu punct de fierbere scăzut, care este, de asemenea, substanță bine utilizabilă cu solubilitatea relativ ridicată. În ciuda punctelor diferite de fierbere ale celor două substanțe s-a descoperit că ele sunt extrem de potrivite pentru a forma un amestec, având punctul de fierbere sau domeniul punctelor de fierbere foarte apropiat celui al lui R-11 astfel, încât simpla amestecare, conform invenției, va fi aproape utilizabilă direct ca substitut pentru R-11. Un avantaj în plus este faptul că punctul de fierbere poate fi ajustat, conform circumstanțelor, prin adăugarea unei proporții mai mari sau mai mici de R-22 la 1,1,1-triclorețan, preferabil în proporție de 5...30 părți la 100 părți, respectiv.

În legătură cu aceasta este important ca amestecul să fie extrem de solubil în sistemele polioli, utilizabile uzual. Prin numita variație a compoziției, amestecul însuși va avea domeniul punctului de fierbere de aproximativ 5...25°C, în timp ce punctul de fierbere al sistemului când acesta este efectiv dizolvat în polioli, va fi de aproximativ 25...40°C, ceea ce este ideal.

R-22 însuși nu este așa de solubil ca și R-11, dar în prezența 1,1,1-triclorețanului solubilitatea devine perfectă, și utilizarea lui este posibilă pentru a obține densitățile spumei tot atât de scăzute ca și cu utilizarea lui R-11. În general, este un fapt surprinzător că două substanțe cu caracteristici diferite și diferență mutuală dintre cele două puncte de fierbere a lor mai mare de 100°C acționează, în amestec, aproape ca și R-11. Acest lucru se aplică, de asemenea, într-o oarecare măsură și la catalizatorul utilizat pentru asigurarea unei uniforme, rapide și rezonabile spumări și liniștiri a spumei. Pentru unele aplicații o producere acceptabilă a spumei este atinsă numai prin substituirea lui R-11 prin agentul porofor, conform prezentei invenții, menținând o dependență conven-

țională și condițiile normale ale procesului. În multe dintre diversele rețete utilizabile s-a găsit că produșii de spumare uzuală pot fi produși prin procedeul descris aici, pe baza rețetelor diferite referitoare la R-11.

Totuși, simpla substituție a lui R-11 cu agentul porofor, conform prezentei invenții, nu va duce normal la un produs-spumă de aceeași calitate ridicată ca și cel obținut prin utilizarea lui R-11. Domeniul larg de fierbere a agentului schimbă condițiile procedurii, și se poate observa bine că generarea vaporilor spre sfârșitul procesului de formare a spumei este diminuată într-un asemenea grad încât materialul este larg polimerizat și stabilizat înainte ca spuma să se dezvolte complet, prin aceasta densitatea produsului - spumă putând fi nedorit de ridicată. S-a descoperit, totuși, că acest dezavantaj poate fi evitat simplu, prin adăugarea la catalizatorul de plecare a unui alt catalizator specializat care să fie operativ la temperatura mărită, în compusul ce urmează a fi spumat.

Este remarcabil că acest efect dorit este de fapt posibil de atins cu binecunoscuții catalizatori utilizați pentru accelerarea obținerii și depunerii finale a produsului spumă. Asemenea catalizatori, bazați pe aminele terțiare și cunoscuți ca DABCO 33 LV și/sau DABCO WI' (Air products, SUA), de asemenea prezintă un efect inerent de promovare a vaporizării oricărei cantități rămase din agentul porofor; în timp ce în sistemele bazate pe R-11 asemenea cantitate reziduală va fi, de obicei, foarte mică, cantitatea corespunzătoare în legătură cu invenția va fi mult mai mare, datorită lărgirii intervalului punctelor de fierbere a agentului porofor, dar cu toate acestea s-a descoperit că numitul catalizator - chiar utilizat într-un procentaj foarte scăzut, după cum se va explica în detaliu în continuare - este capabil să promoveze vaporizarea chiar a cantității mai mari de "agent porofor rezidual", la o temperatură mai ridicată. Cu toate că, catalizatorii

discuțați au fost dezvoltati particular pentru utilizarea în sistemele bazate pe R-11, ei par a fi direct aplicabili cu invenția fără nici o altă reținere sau dezavantaj, și ei pot fi obținuți și pot fi posibil utilizați la formarea produșilor spumă fără R-11 și cu densități aproape scăzute, de exemplu sub  $15...20 \text{ kg/cm}^3$ .

De asemenea, se cunoaște că o anumită cantitate limitată de apă în produsul de bază este avantajoasă, particular în faza inițială a procesului de spumare, unde apa reacționează cu izocianatul astfel, încât să dezvolte dioxidul de carbon, care contribuie la formarea spumei în procesul respectiv. De asemenea, se cunoaște, așa cum s-a menționat, că utilizarea unui catalizator de pornire, în mod particular a pentametildietilentriamină (PM-DETA) care promovează generarea particulară de vapori în faza inițială este utilă. Un alt asemenea catalizator este trietilamina, care, însă are un miros neplăcut. Ceea ce se poate menționa cu siguranță este faptul că atât apa, cât și numitul catalizator (i) de pornire sunt complet aplicabili cu avantajele lor respective și în sistemele conform prezentei invenții.

Cu utilizarea tradițională a lui R-11 se practică răcirea considerabilă a compusului prin evaporarea lui R-11, și pentru a asigura alimentarea rapidă a energiei cerută pentru creșterea temperaturii procedurii de spumă este necesară utilizarea unei cantități relativ mari de catalizatori. În general, în legătură cu invenția, este posibil să se utilizeze o cantitate redusă de catalizator, deoarece evaporarea agentului porofor are loc treptat și pe un interval de temperatură mult mai larg, acest lucru incluzând o cerere instantanee de energie redusă și prin aceasta costuri reduse ale catalizatorilor.

În ceea ce privește producerea de spumă este bine cunoscută utilizarea agenților speciali de stabilizare, așa-numiții agenți activi de suprafață, pentru stabilizarea pereților celulei. Pentru uti-

lizarea sistemelor R-11 care utilizează agenți activi de suprafață, asemenea agenți au fost dezvoltati la un grad ridicat de solubilitate, astfel ca primii agenți activi de suprafață, care în prezent par scumpi, se utilizează tot mai puțin datorită slabei lor solubilități față de ultimii cercetați. Conform invenției prezente, totuși, chiar acești agenți activi de suprafață slabi și scumpi sunt de preferat, deoarece amestecul de agenți porofori este un amestec solvent foarte eficient; agenții activi de suprafață tind să fie neoperabili dacă sunt prea tare dizolvați.

Se cunoaște bine că, în cazul compușilor cu R-11 poate să aibă loc o formare nedorită de spumă la temperaturi chiar mai scăzute decât temperaturile normale de lucru, datorită punctului de fierbere al lui R-11, de aproximativ 24°C. Este de apreciat faptul că această problemă este eliminată sau considerabil redusă, conform prezentei invenții, datorită asocierii și implicit intervalului de fierbere mult mai larg. În practică, acest lucru înseamnă că bazat pe invenție este posibilă prepararea compușilor de bază, incluzând polioli (li), catalizatori, stabilizatori și agent porofor pentru formarea și transportarea în containere chiar la locuri calde, fără ca, containerele să trebuiască să fie neapărat rezistente la presiuni.

1,1,1-triclorețanul are o greutate moleculară care este numai cu puțin mai mică decât cea a lui R-11, de exemplu noua spumă produsă va fi izolator termic aproape la fel de eficient ca și cea obținută prin utilizarea lui R-11. Este foarte important, totuși, ca R-11, cu punctul său relativ scăzut de fierbere, să nu fie prezent în celule în nici o manieră durabilă sau stabilă, în timp ce agentul porofor, conform prezentei invenții, poate să umple celulele mult mai durabil, fără ca să fie curând înlocuit de către aer. Acest lucru conduce la un rezultat foarte important și anume că efectul de izolare în timp al materialului conform invenției va fi mai bun decât cel obținut cu mate-

rialul, utilizând R-11.

Cu toate că utilizarea agentului porofor, conform prezentei invenții, a fost găsită ca, conținând numeroase avantaje valoroase, nu se exceptează faptul că există și unele dezavantaje, ce pot fi prezente, și care nu au fost observate.

Agentul porofor poate fi preparat și vândut ca un amestec, dar produșii cei mai ceruți spre vânzare vor fi compușii în întregime, incluzând polioli (polioli), agentul porofor, și alți componenți gata pentru a fi utilizați cu izocianatul adăugat lor, în manieră convențională.

Amestecul de agent porofor poate fi preparat în manieră foarte simplă prin introducerea lui R-22, dintr-un vas sub presiune ce conține R-22 în faza lichidă, în containerul sub presiune ce conține 1,1,1-triclorețanul. Amestecul rezultat poate fi apoi adăugat, la presiunea ambiantă, la compusul lichid constând din amestec de polioli (polioli), catalizatori, agent activ de suprafață și alți ingredienți posibili, preferabil prin amestecare, după care întregul amestec poate fi încărcat în vase corespunzătoare pentru a fi transportat.

La locul utilizării amestecul poate fi manevrat și utilizat aproape exact cu cel utilizat la manevrarea compusului pe bază de R-11, adică în amestec cu izocianat, și se poate întrevedea că spumarea poate fi obținută ca o spumare liberă obișnuită, fără a fi nevoie de manevre suplimentare ale componenților amestecului de agent de spumare (porofor). O singură precauțiune specială poate fi de dorit să se ia atunci când spuma este produsă în cavități de formare (mulaje), anume să se mențină pereții cavității mulajului încălzii puțin peste temperaturile sistemelor care utilizează R-11; în practică, s-a dovedit utilă încălzirea pereților la aproximativ 40°C, în scopul împiedicării compactării pe suprafață a spumei care ar apare ca rezultat al răcirii agentului porofor lângă suprafață, și deci temperatura de fierbere în astfel de cazuri să nu corespundă, motiv pentru

care este bine să se încălzească cavitățile pereților la aproximativ 50...60°C.

În continuare, se prezintă exemple de realizare a procedeului, conform invenției.

**Exemplul 1.** Se dorește obținerea unui material spumos izolator, de exemplu pentru izolarea mantalei unei conducte

5 în jurul unei îmbinări în zona de încălzire a conductei, și se dorește să se utilizeze polioli uzual și sistem de catalizator manipulat în manieră obișnuită, toate cu o singură excepție și anume aceea că agentul porofor, conform prezentei invenții, este utilizat în locul lui R-11. Compusul de bază este următorul:

- polioli de bază (valoarea PH 540 - ICI Daltolac P 160) .....	0,373 kg;
- polioli de bază (valoare OH 490 - ARCO Arcol 3541) .....	0,373 kg;
- polioli de bază (valoare OH 36- Shell Caradol 36-3 .....	0,046 kg;
- glicerină (99 %) .....	0,025 kg;
- apă .....	0,008 kg;
- BASF Trietilamină (catalizator amină) .....	0,011 kg;
- BP Polyurax SR 242 (agent activ de suprafață) .....	0,014 kg;
- agent porofor "20", 100 părți 1,1,1-triclorețan și 20 părți R- 22 .....	0,150 kg
	1,000 kg

La acest compus se adaugă 1 kg de izocianat (ICI Suprasec DNR MDI izocianat) și se urmăresc următoarele date obținute:

- timp de spumare (de la pornire) .....	45 s;
- timp de gelifiere (timpul de fibrilare) .....	200 s;
- timp de creștere .....	250 s;
- timp de prindere liberă .....	250 s;
- densitate liberă de creștere .....	48 kg/m <sup>3</sup> ;
- temperatura miezului .....	131°C;
- temperatura maximă a miezului atinsă după .....	840 s.

**Exemplul 2.** Se impune realizarea unei unități de răcire cu izolare, prin utilizarea de spumă omogenă de densitate scăzută. Compusul de bază ce se utilizează are următoarea formulare:

ARCO Arcol 3544	
- polioxopropilen polioli cu greutate moleculară medie .....	0,576 kg;
ARCO ARCOL 3770	
- polioxipropileneter polioli cu amină aromatică .....	0,074 kg;
- agent activ suprafață (Goldschmidt Tegostab B 1048) .....	0,015 kg;
- apă .....	0,007 kg;
Catalizator amină (BASF PM-DETA) .....	0,003 kg;
- Air Products DABCO 33 LV (catalizator amină terțiară) .....	0,012 kg;
- agent porofor "20" ca la exemplul 1 .....	0,314 kg;
	1,000 kg

La acest compus se adaugă izocianat (Shell Caradate 30 MDI) în proporție în greutate 1:1, și se obțin următoarele date:

- timp de decantare (începutul timpului) .....	21 s;
- timp de gelifiere (timp de fibrilare) .....	75 s;
- timp de creștere .....	90 s;
- timp de prindere liberă .....	90 s;
- densitate prin creștere liberă .....	22,4 kg/mc;
- temperatura miezului .....	119°C;
- temperatura maximă a miezului atinsă după .....	570 s.

**Exemplul 3.** Se repetă prepararea conform procedurii descris în exemplul 2, cu singura diferență că, compoziția agentului porofor "20" (vezi exemplul 1) se

schimbă la 85:10:10 părți greutate de 1,1,1-triclorețan, R-22 și butan. Toate celelalte date rămân neschimbate; densitatea a fost redusă la 21 kg/m<sup>3</sup>.

**Exemplul 4.** O spumă semiflexibilă PUR pentru brațe de mobilă a fost obținută pe baza următoarei compoziții:

- polioli de bază (valoare CH 36) Shell Caradol 36-3 .....	0,680 kg;
- butandiol-1,4 BASF .....	0,136 kg;
- TCPP (agent de ignifugare) .....	0,068 kg;
- catalizator aminic (DMEA) .....	0,014 kg;
- catalizator de staniu (DTBL) .....	0,001 kg;
- agent porofor 85:10:5 ca în exemplul 3 .....	0,102 kg;
	1,000 kg.

La acest compus se adaugă izocianat (ICI suprased VM 10.pur MDI izocianat) în proporție în greutate de 1:0,4, și se observă următoarele date:

- timpul de decantare (separare) (timpul de pornire) .....	15 s;
- timpul de gelifiere (timpul fibrilării) .....	20 s;
- timpul de creștere .....	20 s;
- timpul de prindere liberă .....	25 s;
- densitatea creșterii libere .....	357 kg/m <sup>3</sup> ;
- temperatura miezului .....	110°C;
- temperatura maximă a miezului atinsă după .....	420 s.

**Exemplul 5.** Pentru prepararea continuă a spumei spray care urmează a fi pulverizată pe suprafețele construcțiilor, cum ar fi acoperișurile, ca un strat de stabilizare și izolare a acestor acoperișuri, s-a utilizat următoarea compoziție de bază:

- polioli inițiat cu amină (OH 585) Shell Caradol 585 .....	0,323 kg;
- polioli de bază (OH 540) ICI Daltolac P 160 .....	0,143 kg;
- polieter polioli (OH 490) (ARCO-ARCOL 3541) .....	0,143 kg;
- trietanolamină 85% (catalizator aminic) .....	0,034 kg;
- ulei de tall .....	0,041 kg;
- catalizator aminic (Texaco DMEA) .....	0,039 kg;
- catalizator aminic (BASF PM-DETA) .....	0,008 kg;
- catalizator de staniu organic (DBTL) .....	0,001 kg;
- triclorpropil fosfat (ignifugant) .....	0,103 kg;
- agent activ de suprafață (Goldschmidt Tegostab) .....	0,124 kg;
- apă (dacă se dorește) .....	0,002 kg;
- agent porofor "20" ca în exemplul 1 .....	0,147 kg.

Compusul a fost amestecat cu izocianat (Bayer Desmodur 44V20 MDI - izocianat) în raportul în greutate de 1:1, și s-au observat următoarele date:

- timpul de separare în straturi (începutul timpului) ..... 7-8 s;
- timpul de gelifiere (timpul de formare fibră) ..... 15 s;
- timpul de creștere ..... 30 s;
- timpul de prindere liberă ..... 20 s;
- densitatea prin creștere liberă ..... 42,4 kg/cm<sup>3</sup>;
- temperatura miezului ..... 165°C;
- temperatura maximă a miezului atinsă după ..... 300 s.

**Exemplul 6.** O spumă polieterică ușoară pentru mobilă este produsă pe baza următorului amestec de compuși:

- polioli de bază (Shell Caradol 36-3) ..... 0,832 kg;
- catalizator de staniu organic - DBTL ..... 0,003 kg;
- agent activ de suprafață (Goldschmidt Tegostab BF 2370) ..... 0,008 kg;
- catalizator aminic (BASF PM-DETA) ..... 0,002 kg;
- apă ..... 0,030 kg;
- agent porofor "20" ca în exemplul 1 ..... 0,125 kg.

La acest compus se adaugă toluen diizocianat Bayer (TD 80/20) în proporție în greutate de 1:0,383, și se urmăresc următoarele date:

- timpul de separare (timpul de început) ..... 5 s;
- timpul de creștere ..... 80 s;
- densitatea creșterii libere ..... 20,2 kg/cm<sup>3</sup>.

**Exemplul 7.** Pentru producerea unei spume de umplere poliuretanică ignifugă (PIUR) se utilizează următorul sistem de bază:

- polioxipropilen polieter polioli (OH 475) ARCO Arcol 3541 ..... 0,689 kg;
- catalizator de trimerizare (Air Products Dabco TMR) ..... 0,024 kg;
- agent activ de suprafață (Goldschmidt Tegostab B 1048) ..... 0,010 kg;
- apă ..... 0,002 kg;
- agent porofor "20" ca în exemplul 1 ..... 0,275 kg;
- 1,000 kg

La acest produs se adaugă (Desmodur Bayer 34 V20 MDI) izocianat în proporție în greutate de 1:1, și se urmăresc datele:

- timpul de separare (începutul timpului) ..... 30 s;
- timpul de gelifiere (timpul de formare fibră) ..... 65 s;
- timpul de creștere ..... 77 s;
- timpul de prindere liberă ..... 75 s;
- densitatea prin creștere liberă ..... 39,2 kg/cm<sup>3</sup>;
- temperatura miezului ..... 155°C;
- temperatura maximă a miezului atinsă după ..... 390 s;

**Exemplul A (comparativ).** În scop de comparare, se prepară doi compuși similari, de bază, din polioli standard și agent porofor standard, în forma de R-11 și "20" (vezi exemplul 1), respectiv, în ambele cazuri se utilizează aceeași formulare:

- polioxipropilen poliester polioli (OH 475) ..... 0,714 kg;
- agent porofor ..... 0,286 kg.

În ambele cazuri, s-a găsit un compus cu punctul de fierbere de 33°C. O diferență deosebită a fost aceea că amestecul cu R-11 a prezentat o presiune de vapori de 0,17 bari la 25°C, în timp ce cu agentul porofor "20", conform prezentei invenții, nu s-a înregistrat nici o suprapresiune relevantă măsurabilă.

În general, conferit de exemplul 3, agentul porofor, conform prezentei invenții, poate fi modificat prin adăugarea unei mici cantități de butan, care are o bună capacitate de formare a vaporilor, de exemplu, dezvoltă un volum relativ mare de vapori. În principiu, componentul R-22 este de dorit în practică pentru obținerea unei suficiente solubilități a agentului porofor. Echivalenți utili ai butanului vor fi propanul și pentanul, de exemplu hidrocarburile saturate având trei la cinci atomi de carbon. Un procentaj preferat al acestora va fi aproximativ cinci și rar peste zece.

În majoritatea exemplurilor, se utilizează un agent porofor "20" referit ca 20 părți de R-22 la 100 părți de 1,1,1-triclorețan. Această proporție s-a găsit utilă pentru utilizarea în climate mai reci, dar la climate mai calde punctul de fierbere al compusului de bază trebuie, preferabil, să fie ceva mai ridicat, de exemplu proporția de R-22 trebuie să fie mai mică, de exemplu numai 10...15 părți, în timp ce în condiții arctice ea trebuie să fie mai ridicată. Normal, proporția de R-22 va fi în domeniul de la 10 la 25 părți la 100 părți de 1,1,1-triclorețan, dar în cazuri extreme proporția de R-22 poate coborâ la 5 părți și până la 30 părți, toate părțile fiind date în greutate.

Prin încorporarea de butan sau alte produse similare, cantitatea totală de agent porofor, cu punct scăzut de fierbere, poate fi uneori mai mică decât cea cu utilizarea numai a compusului R-22 singur; proporția menționată mai sus de 85:10:5 va corespunde în oarecare măsură la 100:1 7:6 greutate de 1,1,1-triclorețan și respectiv R-22/butan.

Trebuie menționat că există două

substanțe, respectiv triclorețilena și perclorilețilena, care în mare sunt echivalente cu 1,1,1-triclorețanul și sunt disponibile mai mult din punct de vedere comercial. Există un motiv să se creadă că una sau ambele din aceste substanțe pot fi cel puțin parțial substituie de 1,1,1-triclorețan în prezenta structură. Totuși, invenția este direcționată spre utilizarea comercială a lui R-11 singur ca agent porofor și va cuprinde utilizarea acestor substanțe numai în limitele în care ele sunt găsite ca și corespunzătoare din punct de vedere comercial.

Agentul porofor, conform prezentei invenții, va fi foarte potrivit pentru spumarea sistemelor sau compuşilor, alții decât sistemele cu PUR, de exemplu pentru spumarea PCV, epoxi; poliesterilor nesaturați, fenolilor, polistirenului etc., unde procesul de spumare este mult mai simplu și unde adesea este actual ajutorul unui efect superior de izolare și - desigur - utilizarea unor substanțe mult mai puțin periculoase.

S-a măsurat că prezența vaporilor liberi de 1,1,1-triclorețan imediat peste amestecul spumat este foarte scăzută, mai puțin decât jumătate din valoarea limită a urmelor.

După cum se cunoaște bine, de asemenea, din alte domenii ale tehnologiei de specialitate în ceea ce privește tipurile de freon, acestea contribuie la atacul atmosferei de ozon din stratosferă, iar din acest punct de vedere este un avantaj ca agentul porofor, conform prezentei invenții, să fie capabil de a substitui substanțele de tip freon în diferite utilizări. Asemenea utilizări intră în scopul prezentei invenții în limitele în care ele sunt realiste, de exemplu ca refrigerenți sau agenți porofori pentru alte scopuri. Astfel, invenția va cuprinde amestecul discutat atât cât el este utilizabil, direct sau ca substanță de bază pentru amestec, direcționat spre alte modificări ale scopurilor particulare.

Unii experți sunt de părere că și R-22 aparține numitelor substanțe du-

bioase tip CFC; chiar dacă acest lucru este adevărat este de apreciat faptul că R-22 constituie fracțiunea minoră din ingredientii principali în prezentul amestec, astfel că este un rezultat important că apare cel puțin o reducere considerabilă a utilizării "substanțelor dubioase" până la găsirea unora mai bune.

Trebuie menționat că exemplele anterioare se referă la teste de laborator în condiții libere și la temperaturi ale reactanților de 21°C. Prin asocierea cu experimentele practice în producție s-a descoperit că tendințele de schimbare între laboratoare duc la rezultate practice aproape egale cu cele de la utilizarea lui R-11, și la fel cu cele ale efectelor schimbării condițiilor de preparare, de exemplu, persoanelor care lucrează în domeniul de specialitate nefiindu-le necesare alte detalieri în această direcție.

#### Revendicări

1, Procedeu pentru obținerea spume-

lor plastice, în special a spumelor poliuretanică, prin utilizarea unui agent porofor, în prezență de catalizatori, caracterizat prin aceea că, în scopul utilizării unui agent porofor accesibil care să elimine în același timp efectul distrugător asupra stratului de ozon din stratosferă, utilizează drept agent porofor un amestec de difluoromonoclorometan și 1,1,1-triclorretan în raport în greutate de până la 1:3, eventual în amestec cu butan, propan sau pentan, în ambele cazuri amestecul ce constituie agentul porofor fiind stabil și utilizabil la temperatura și presiunea normală, spumarea decurgând în prezența a cel puțin doi catalizatori cu activitate selectivă funcție de temperatură, unul la începutul și altul la sfârșitul intervalului de fierbere al amestecului de agent porofor.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că 1,1,1-triclorretanul din amestecul de agent porofor poate fi substituit total sau parțial de tricloretilenă sau percloretilenă.

Președintele comisiei de invenții: biolog Nicola Nicolin  
Examinator: ing. Barbu Mara