

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90253

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.07.73 (P. 164168)

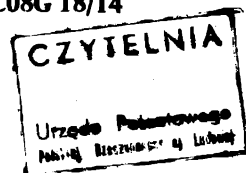
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP
C08g 22/44

Int. Cl.².
C08G 18/14



Twórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Tadeusz Śnieżek, Leszek Żabski,
Władysław Walczyk

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Naukowych PAN Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianek poliuretanowych, o zmniejszonej palności, przez działanie organicznych izocyjanianów na wielohydroksylowe polietery, wobec katalizatorów, środków spieniających oraz substancji powierzchniowo czynnych, w sposób periodyczny albo w sposób ciągły przy stosowaniu maszyn spieniających.

Znane pianki poliuretanowe, o zmniejszonej palności, wytwarza się wprowadzając do środowiska reakcyjnego opóźniacze palenia, najczęściej związki zawierające chlor, fosfor, antymon i azot. Opóźniacze palenia mogą być związkami nie biorącymi udziału w reakcji poliaddycji izocyjanianowej albo mogą być substratami tej reakcji. Pierwsza grupa opóźniaczy palenia może mieć ujemny wpływ na własności fizyczne pianek, osłabiając lub plastyfikując materiał polimerowy, zwłaszcza w przypadku stosowania większych ilości opóźniaczy palenia dla uzyskania niepalności pianek w rozumieniu ASTM D - 1962 59T. Druga grupa opóźniaczy palenia, szczególnie związki fosforoorganiczne, charakteryzuje się wysokim kosztem wytwarzania, przy czym z powodu niskiej zawartości heteroatomów, substraty te trzeba stosować w dużych ilościach.

Dąży się do zmniejszania ilości opóźniaczy palenia dodawanych do reakcyjnych mieszanin konwencjonalnych polieterów z organicznymi izocyjanianami, a więc do zmniejszenia zawartości fosforu, chloru, antymonu itp. w piankach poliuretanowych samogasnących, między innymi dla obniżenia zawartości silnie toksycznych lotnych substancji w gazach i dymach powstających w procesie palenia przed wystąpieniem zjawiska samogaśnięcia.

Dla osiągnięcia tego celu wykorzystuje się efekt synergicznego oddziaływania niektórych związków na zmniejszenie szybkości procesu palenia substancji organicznych. Najbardziej widoczny efekt synergizmu występuje w przypadku obecności w piankach równocześnie: chlorowca i trójtlenku antymonu, chlorowca i fosforu, względnie fosforu i azotu. Wzajemny stosunek tych pierwiastków w samogasnącym materiale polimerowym ustala się zawsze eksperymentalnie celem określenia najbardziej efektywnego synergizmu w procesie zmniejszania szybkości palenia materiałów polimerowych. I tak przykładowo efekt samogaśnięcia tworzyw poliuretanowych osiąga się przy przeciętnej zawartości od 18% do 20% wagowych chloru lub 1,5% wagowych fosforu, zaś zjawisko synergizmu pozwala na osiągnięcie efektu samogaśnięcia tworzyw poliuretanowych zawierających łącznie 4% wagowych chloru oraz 4% wagowych trójtlenku antymonu, względnie 1% fosforu oraz od 10% do 15% wagowych chloru.

Systemy te wykazują jednak w dalszym ciągu, choć w mniejszym stopniu, elementy niedogodności opisane powyżej. Bardzo efektywny synergiczny system polegający na użyciu kompozycji związków zawierających chlor (lub chlorowiec) z trójtlenkiem antymonu posiada także niedogodności polegające między innymi na trudnościach w operowaniu zawiesiną od 8% do 15% wagowych Sb_2O_3 w kompozycjach polieterów zawierających chlorowiec, przygotowywanych do wytwarzania reakcyjnej mieszaniny z izocyjanianami organicznymi, zwłaszcza w przypadku ciągłej produkcji pianek poliuretanowych za pomocą maszyn spieniających. Trudności te spowodowane są wzrostem lepkości kompozycji polieterów po dodaniu trójtlenku antymonu w ilości zapewniającej skuteczny synergizm z chlorowcem i wynikającym stąd znacznym zmniejszeniu sprawności pomp dozujących, przewodów i dysz podających kompozycje polieterowe do głowic mieszających polieter z izocyjanianami organicznymi. Stosowanie tych maszyn jest ograniczone lub wręcz niemożliwe ze względu na trudności związane z operowaniem zawiesiną powyżej 6% wagowych trójtlenku antymonu w kompozycji polieterów.

Wynalazek opiera się na niespodziewanym stwierdzeniu, że wprowadzenie pierścieni aromatycznych w postaci wielohydroksylowych polieterów używanych do wytworzenia mieszaniny reakcyjnej z izocyjanianami aromatycznymi zwiększa oddziaływanie trójtlenku antymonu na zmniejszenie szybkości palenia pianek poliuretanowych. Ponadto stwierdzono bardzo korzystne pogłębienie efektu synergicznego oddziaływania trójtlenku antymonu z chlorem wprowadzonym do kompozycji polieterów zwłaszcza w postaci wielohydroksylowego produktu poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny lub jej mieszaniny z pentaerytrytem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że działa się izocyjanianami aromatycznymi na zawiesinę 0,3% do 7,5% wagowych trójtlenku antymonu w kompozycji polieterów wielohydroksylowych o zawartości 5% do 30% wagowych pierścieni aromatycznych w postaci produktu kondensacji oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem, a korzystnie także 0% do 15% wagowych chloru w postaci produktu poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny względnie mieszaniny gliceryny z pentaerytrytem.

Wielohydroksylowe związki, otrzymane przez kondensację oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem zawierają około 30% wagowych pierścieni aromatycznych. Związki te, nawet w kompozycji z alifatycznymi polieterami, po reakcji z izocyjanianami aromatycznymi dają samogasnące a nawet niepalne pianki poliuretanowe, zawierające znacznie mniej trójtlenku antymonu i chloru niż dotychczas znane, samogasnące pianki poliuretanowe, przy wytwarzaniu których stosowano związki zawierające chlor i antymon. Wprowadzenie znacznie zmniejszonych ilości trójtlenku antymonu umożliwia prowadzenie procesu spieniania w sposób ciągły przy pomocy zwykłych maszyn spieniających. Otrzymane według wynalazku samogasnące, a nawet niepalne pianki poliuretanowe, zawierają znacznie mniej antymonu i chloru, co wpływa korzystnie na własności fizyczne pianek, zmniejsza znacznie koszt ich wytwarzania, zaś gazy i dymy powstające podczas palenia pianek samogasnących zawierają znacznie mniej związków chloru i antymonu i są wskutek tego mniej toksyczne.

Wynalazek został niżej zilustrowany dziesięcioma przykładami, z których przykłady I–IX ujęto dla celów porównawczych częściowo w formę tabelaryczną.

Kompozycję wielohydroksylowych polieterów składającą się z A g produktu addycji tlenku propylenu do pentaerytrytu (liczba hydroksylowa 440), B g polieteru otrzymanego przez kondensację oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem (liczba hydroksylowa 216,) C g produktu addycji epichlorohydryny do gliceryny (liczba hydroksylowa 468), z dodatkiem D g trójtlenku antymonu, zawierającą E% wagowych pierścieni aromatycznych w przeliczeniu na C_6H_3 , F% wagowych chloru, G% wagowych Sb_2O_3 , mieszano z 8% nadmiarem „surowego” 4,4'-metylenodwufenyleno dwuizocyjanianu, równocześnie dodając H g tróchlorofluorometanu, K g wody, L g oleju silikonowego L-520, M g N,N-dwuetyloetanolaminy, N g Desmorapidu PP, P g dwubutylokaprylanu cynowego. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wylewano do otwartej formy. Po 48 godzinach sezonowania spienionego produktu w temperaturze 20°C otrzymano piankę poliuretanową o gęstości R kg/m³, samogasnącą lub niepalną, o średnim zasięgu płomienia S cm/wg ASTM D-1692-59T), zawierającą T% wagowych Sb_2O_3 i U% wagowych chloru. Dane ilościowe i liczbowe wyrażone przez symbole A, B, C, D, E, F, G, H, K, L, M, N, P, R, S, T, U zestawiono w tabeli.

Przykład X. Kompozycję wielohydroksylowych polieterów składającą się z 20 g produktu addycji tlenku propylenu do sorbitolu (liczba hydroksylowa 495), 60 g polieteru otrzymanego przez kondensację oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem (liczba hydroksylowa 242), 20 g produktu addycji epichlorohydryny do mieszaniny gliceryny z pentaerytrytem (1:2 molowo) (liczba hydroksylowa 363), z dodatkiem I g trójtlenku antymonu, zawierającą 19,0% wagowych pierścieni aromatycznych w przeliczeniu na C_6H_3 , 1% wagowych Sb_2O_3 , 5,5% wagowych chloru, mieszano z 8% nadmiarem, 4,4'-metyleno-dwufenylenodwuizocyjanianu „surowego” równocześnie dodając 35 tróchlorofluorometanu, 2 g wody, 1 g oleju silikonowego L-520, 1,5 g Desmorapidu PP. Po 10 sekundach mieszania mieszaninę reakcyjną wylano do otwartej formy. Po 48 godzinach sezonowania w temperaturze 20°C otrzymano piankę poliuretanową o gęstości 30,9 kg/cm³, samogasnącą, o średnim zasięgu płomienia 3,6 cm/wg ASTM D-1692-59T), zawierającą 0,4% wagowych Sb_2O_3 i 2,2% wagowych chloru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności, przez działanie organicznych izocyjanianów na zawieszinę trójtlenku antymonu w wielohydroksylowych polieterach korzystnie zawierających chlor, wobec katalizatorów, środków spieniających oraz substancji powierzchniowo czynnych, w sposób periodyczny albo w sposób ciągły przy stosowaniu maszyn spieniających, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się zawieszinę zawierającą 0,3% do 7,5% wagowych trójtlenku antymonu w kompozycji polieterów wielohydroksylowych o zawartości 5% do 30% wagowych pierścieni aromatycznych w postaci produktu kondensacji oksyalkilenowanych fenoli z formaldehydem, a także o zawartości 0% do 15% wagowych chloru w postaci produktu poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny względnie mieszaniny gliceryny z pentaerytrytem.

T a b l i c a. Przykłady I–IX składów kompozycji i właściwości pianek poliuretanowych otrzymanych sposobem według wynalazku

Symbol danych liczbowych	Wyjaśnienie symboli danych liczbowych	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII	IX
A	Ilość polieteru konwencjonalnego [g]	0	0	0	0	0	30	30	30	30
B	Ilość polieteru zawierającego pierścienie aromatyczne [g]	100	85	75	50	25	50	30	30	30
C	Ilość polieteru zawierającego chlor [g]	0	15	25	50	75	20	40	40	40
D	Ilość trójtlenku amonu [g]	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	5,0	3,0	1,5
E	Zawartość pierścieni aromatycznych (jako C_6H_5) w kompozycji A+B+C+D [% wag.]	28,0	24,8	21,8	14,6	7,2	14,4	8,4	8,6	8,7
F	Zawartość chloru w kompozycji A+B+C+D [% wag.]	0	4,3	7,2	14,3	21,5	5,7	11,0	11,3	11,4
G	Zawartość trójtlenku antymonu w kompozycji A+B+C+D [% wag.]	4,8	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	4,8	2,9	1,5
H	Ilość trójtlenku fluorometanu [g]	25	35	40	40	35	35	40	40	40
K	Ilość wody [g]	2	2	1	1	1	1	1	1	1
J	Ilość oleju silikonowego [g]	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5	1,5
M	Ilość katalizatora I [g]	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0
N	Ilość katalizatora II [g]	0,3	0,5	0,8	1,0	3,0	2,0	1,5	1,5	1,5
P	Ilość katalizatora III [g]	0	0,2	0,2	0,2	0	0,2	0,2	0,2	0,2
R	Gęstość pianki [kg/m^3]	33,5	29,6	32,8	31,0	32,6	29,4	30,7	31,7	29,6
S	Zasięg płomienia wg ASTM D-1692-59T [cm]	3,2	8,7	4,5	2,6	2,7	4,0	2,2	2,6	3,9
T	Zawartość Sb_2O_3 w piance [% wag.]	2,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,8	1,9	1,1	0,6
U	Zawartość Cl w piance [% wag.]	0	1,8	3,0	5,8	8,4	2,3	4,4	4,4	4,4