



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА М.Б.А.

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 718014

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 09.07.75 (21) 2153415/05

(23) Приоритет — (32) 09.07.74

(31) 486828 (33) США

(43) Опубликовано 25.02.80 Бюллетень № 7

(45) Дата опубликования описания 25.02.80

(51) М. Кл.

С 08 G 18/14

С 08 G 18/18

(53) УДК 678.664:

62-405.8 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Роберт Джон Локвуд и Ричард Хейтвей Роесс
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Дзе Амджон Компани"
(США)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПЛАСТА С ИЗОЦИАНУРАТНОЙ СТРУКТУРОЙ

1

Изобретение относится к пенопластам с изоциануратной структурой, которые могут быть применены в качестве изолирующих материалов для высокотемпературных трубопроводов, печей и емкостей для хранения жидкостей, находящихся при повышенных температурах. Они также находят применение для охлаждения, когда требуется термическая изоляция трубопроводов или емкостей для хранения жидкостей при низких температурах.

Благодаря высоким тепло- и огнестойким свойствам они могут быть использованы также при изготовлении различных конструкций в промышленном строительстве.

Известен способ получения пенопласта с изоциануратной структурой путем циклотримеризации ароматического полиизоцианата в присутствии полиола, вспенивающего агента и смеси N,N-диметилциклогексиламина и соли насыщенной карбоновой кислоты. В качестве соли насыщенной карбоновой кислоты используют соль щелочного металла [1].

Однако, пенопласт, полученный по этому способу, имеет недостаточно высокую огнестойкость, что ограничивает его использование в ряде областей

2

техники. Кроме того, процесс осуществляется довольно длительное время.

Целью изобретения является ускорение процесса и повышение огнестойкости пенопласта.

- 5 Это достигается тем, что в способе получения пенопласта с изоциануратной структурой путем циклотримеризации ароматического полиизоцианата в присутствии полиола, вспенивающего агента и смеси N,N-диметилциклогексиламина и соли насыщенной карбоновой кислоты в качестве соли насыщенной карбоновой кислоты используют 0,0055—0,02 эквивалента на эквивалент полиизоцианата 20—80%-ного раствора тетраалкиламмониевой соли насыщенной карбоновой кислоты в этиленгликоле, причем алкил и карбоновая кислота содержит по 1—8 атомов углерода.
- 10
- 15

- Указанную соль получают взаимодействием соответствующей насыщенной карбоновой кислоты с соответствующей гидроксидом четвертичного аммония.
- 20

Полиолы, используемые для приготовления полициануратных пен могут быть любые. По-

лиолы могут быть добавлены отдельно во время тримеризации полиизоцианата или можно провести предварительную реакцию с полиизоцианатом для получения форполимера с концевыми изоцианатными группами, который затем тримеризуют. Полиолы преимущественно используют в количестве от 0,01 эквивалента до 0,5 эквивалентов на эквивалент изоцианата.

Полиизоцианаты, используемые для получения полиизоциануратных пен могут быть любыми, обычно применяемыми для этой цели. Особенно предпочтительным полиметилениполифенилполиизоцианатом является такой, в котором содержится 30–85 вес.% метилен-бис-фенил-изоцианата.

Могут использоваться вспенивающие агенты и другие вспомогательные добавки, такие как диспергирующие агенты, стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, пламягасители и т. п. Особенно предпочтительным классом пламягасящих добавок являются такие как *трис*-(2-хлорэтил)-фосфат, *трис*-(2-хлорпропил)-фосфат, *трис*-(2,3-дибромпропил)-фосфат, *трис*-(1,3-дихлоризопропил)-фосфат и т. п.

Предлагаемую композицию применяют разбрызгиванием в виде тепло- и огнестойких полиизоциануратных пен. Может быть использовано стандартное оборудование. Оно включает в себя различные типы распылителей.

Пены показывают хорошую адгезию к различным субстратам, включая мазонит, строительный картон, гипсовые пластины, асбестовые пластины (транзит), дерево, фанеру, листовой металл и бумажные продукты, такие как крафт-бумага и тяжелый картон. Тепло- и огнестойкие пены, имеют хорошие физические свойства. При напылении пены быстро отверждаются. Их напыляют при 4,4°C, включая температуру субстрата. Пены имеют рабочие характеристики, подобные характеристикам простого полиуретана. Это позволяет напылять пены тонким слоем.

Пример 1. Пену I получают из компонентов А и Б при 63–66°C. Напыление осуществляют на картон и на нержавеющую сталь с отличной адгезией в обоих случаях. Компонентом А является полиметилениполифенил-изоцианат, содержащий около 40 вес.% метилен-бис-фенил-изоцианата, остальной частью смеси является полиметилениполифенил-изоцианат с функциональностью выше 2,0 и имеющим изоцианатный эквивалентный вес около 140. Компонент Б представляет собой незначительное количество полиола, поверхностно-активного вещества, вспенивающего агента и каталитической композиции. Рецепт и свойства приведены в табл. 1. Содержание тримера в пене I – 8,5%. Вычисленное содержание тримера – 8,12%.

Пример 2. Пену II готовят аналогично примеру 1. Пену напыляют на транзит и получают хорошие адгезионные свойства. Пену III готовят аналогично, но исключают трет-амин. Пену напыляют на транзит. Характеристики пены идентичны пене I. Однако, в сравнении с характеристикой пены II, пена III дает очень плохую адгезию к транзиту и отваливается от листа. Состав и свойства пен II и III представлены в табл. 2.

Пример 3. Пены IV и V готовят аналогично примеру 1. Однако пену IV напыляют при температуре окружающей среды (21°C), тогда как пену V напыляют при 4,4°C. Субстраты в каждом случае имеют те же температуры. Испытания по напылению пен IV и V проводят на картоне и стальном листе. Наблюдалась отличная адгезия пены для обеих пен.

В табл. 3 приведены рецептура и физические свойства пен IV и V.

Пример 4. Образцы пен VI–XIV готовят аналогично примеру 3 за исключением случаев при использовании аммониевых солей. При комнатной температуре компоненты А и Б тщательно перемешивают в течение 3 и быстро выливают на картоновые листы при 21°C и 4°C и на стальные листы при 4°C. Пены испытывают на адгезию спустя 2 мин после окончания поднятия сдиранием пены со стали или картона. Во всех случаях, картон или сталь, при 21°C или 4°C, пена рвалась прежде, чем ее отделили от подложки, что говорит о прекрасной адгезии.

Пены VI, VII и VIII готовят с аммониевой солью.

Пены IX, X и XI готовят, с октоатом тетраметиламмония и пены XII, XIII и XIV с ацетоном тетраэтиламмония. Все пены имеют аналогичные физические свойства, не взирая на температуру подложки. Образец пены VIII, но без N, N-диметилацетоксиламина и выливают на лист стали при 4°C, дает плохую адгезию к стали. Для растворения аммониевой соли во всех случаях используют этиленгликоль.

В табл. 4 приведены рецептура и физические свойства пен VI–XIV.

В табл. 5 приведены рецептура и физические свойства пен по предлагаемому и известному способу.

Таким образом получают пенопласт с большой огнестойкостью и за более короткое время, чем по известному способу.

Таблица 1

Показатель, единица измерения	Величина	
Компонент А	134	5
Компонент Б:		
сложный полиэфир I ¹	65	
LA-700 ²	16	
трис- (β-хлорпропил)-фосфат	18	
катализатор I ³	5	10
N,N-диметилциклогексиламин	2	
ДС-193 ⁴	3	
Фреон 11-B ⁵	36	
Объемное отношение А/Б	1:1	
Весовое отношение А/Б	0,92-1	15
Период, с:		
иницирования 1	0,5	
иницирования 2	4,0	
гелеобразования	3,5	
окончательного подъема пены	7	20
без отлипа	5	
упрочнения пены	15	
Плотность, г/см ³	0,034	
Испытание (ASTM Д-1940)		
(закрытие ячейки), ед	94,4	25
К-фактор, ед.	0,124	
Распространение пламени, час/см	0,15	
Крошкообразование (ASTM Д-421),		
вес. %	2,1	
Влажное старение при 100%		
относительной влажности и 70°C,		
% Δ объема		
1 день	4,2	
7 дней	6,3	
14 дней	9,0	35
Сухое старение при 93°C, % Δ объема		
1 день	2,1	
7 дней	4,5	
Прочность на сжатие, кг/см ²		
II подъему пены	1,48	40
I подъему пены	2,0	
Кислородный индекс, %	29	
Плотность дыма, %	32	
Скорость распространения (ASTM E-84)		
пламени	20,5	45
дыма ⁷	140	

Примечания к табл. 1

1. Сложный полиэфир получен этерификацией 1 моля хлорэндикового ангидрида, 1,1 моля диэтиленгликоля и 2,5 молей окиси пропилена.
2. Полиэфир для жестких пен, среднее число гидроксильных групп 700.
3. Раствор, содержащий 60 вес.% 2-этилгексаноата тетраметиламмония и 20 вес.% этиленгликоля.
4. Силиконовое поверхностно-активное вещество.

5. Трихлорфторметан.

6. Процентное содержание кислорода, требующееся для поддержания горения образца (ASTM Д-2863).

7. Процент поглощения света (ASTM Д-2843-70).

Таблица 2

Показатель, единица измерения	Пена	
	II	III
Компонент А	134	134
Компонент Б:		
сложный полиэфир I	70	70
трис- (β-хлорэтил-фосфат)	26	26
Катализатор II ¹	4	5
N,N-диметилциклогексиламин	1	—
ДС-193	3	3
Фреон 11-B	37	38
Объемное отношение А/Б	1:1	1:1
Период, с:		
иницирования 1	0,75	
иницирования 2	—	3
гелеобразования	—	4
окончательного подъема пены	—	7,5
без отлипа	—	4,5
упрочнения пены	—	10-15
Адгезия к транзит:	Отличная	Отпадает

Примечание к табл. 2.

1. Раствор, содержащий 65 вес.% 2-этилгексаноата тетраметиламмония и 35 вес.% этиленгликоля.

Таблица 3

Показатель, единица измерения	Пена	
	IV	V
Компонент А	134	134
Компонент Б:		
сложный полиэфир I	65	65
LA-700	16	16
трис- (β-хлорпропил)-фосфат	18	18
катализатор I ³	6,5	6,5
N,N-диметилциклогексиламин	2	2
ДС-193	3	3
Фреон 11-B	37	37
Температура компонентов, °C	65,5	65,5
Температура окружающей среды, °C		
	21,1	4,4
Объемное отношение А/Б	1:1	1:1
Плотность, кг/м ³	2,04	1,95
Влажное старение при 100%		
относительной влажности, и 70°C		
% объема		
1 день	4,6	2,9
3 дня	6,2	4,0
7 дней	7,4	5,0

Продолжение табл. 3

Показатель, единица измерения	Пена	
	IV	V
14 дней	8,3	6,1
Сухое старение при 90 °С, % объема		
1 день	0,5	-1,0
7 дней	2,5	0,8
Прочность на сжатие, кг/см ²		
II Y направление	1,69	1,85
I X направление	1,03	1,26
I Z направление	33	33
Кислородный индекс, %	28,9	29,1

Таблица 4

Показатель, единица измерения	Пена								
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Компонент А	134	134	134	134	134	134	134	134	134
Компонент Б:									
полиэфир I	65	65	65	65	65	65	65	65	65
LA-700	16	16	16	16	16	16	16	16	16
трис- (β-хлорпропил)-фосфат	18	18	18	18	18	18	18	18	18
ДС-193	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Фреон 11-В	37	37	37	37	37	37	37	37	37
N,N-диметилциклогексиламин	2	2	2	2	2	2	2	2	2
этиленгликоль	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
2-этилгексаноат тетраметил- аммония	3,9	3,9	3,9	—	—	—	—	—	—
октоат тетраметиламмония	—	—	—	3,9	3,9	3,9	—	—	—
ацетат тетраэтиламмония	—	—	—	—	—	—	3,9	3,9	3,9
Температура подложки, °С	21	4	4	21	4	4	21	4	4
Подложка	Картон	Картон	Картон	Картон	Картон	Сталь	Картон	Картон	Сталь
Смешивание, с	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Иницирование, с	5	5	5	5	5	5	7	7	7
Загустевание, с	15	15	15	15	15	15	15	20	20
Поднятие, с	25	25	20	25	20	20	25	25	25

Показатель, единица измерения	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Адгезия к подложке	во всех образцах очень хорошая								
Плотность, кг/м ³	24,7	25,2	25,3	26,5	25,9	26,3	23,7	23,7	23,5
Кислородный индекс, %	28,0	28,1	28,1	29,6	23,6	29,1	28,0	27	28
Скорость распределения дыма, ед	100	100	100	200	100	100	100	100	—
Прочность, на сжатие кг/см ²	1,125	1,336	1,477	1,758	1,758	2,039	1,125	0,914	0,984

15

Таблица 5

Показатель, единица измерения	Пена I		Пена	
	предлагаемая		известная	
	вес.ч.	экв	вес.ч.	экв
Компонент А	134	0,957	134	0,957
Компонент Б:				
полиэфир I	65	0,229	65	0,229
LA-700	16	0,202	16	0,202
трис- (β-хлорпропил)-фосфат	18	—	18	—
катализатор А ¹	5	0,077	—	—
катализатор В ²	—	—	3,78	0,061
этиленгликоль	—	—	0,51	0,016
N,N-диметилциклогексиламин	2	—	2	—
ДС-193	3	—	3	—
Фреон 11-В	36	—	35,9	—
NCO, экв	—	0,957	—	0,957
ОН, экв	—	0,508	—	0,508
Температура компонента, °С	24	—	24	—
Смешивание, с	5	—	5	—
Жирность, с	5	—	7	—
Иницирование, с	6	—	8	—
Застудневание, с	18	—	18	—
Подъем, с	35	—	35	—
Схватывание, с	35	—	35	—
Максимальное, время мин	11	—	9	—
	при 135°С		при 130°С	
Плотность, кг/м ³	25,7	—	26,9	—
Кислородный индекс, %	29,6	—	28,6 ³	—
Количество NCO тримера, %				
найдено	4,3	—	3,8	—
вычислено	7,8	—	7,8	—
Превращение, %	55,1	—	48,7	—

Примечание: 1. 52 вес.% 2-этилгексаноата тетраметиламмония и 48 вес.% этиленгликоля.
 2. 50 вес.% 2-этилгексаноата и 50 вес.% этиленгликоля
 3. Вспучиваемость в ходе горения.

Формула изобретения

Способ получения пенопласта с изоциануратной структурой путем циклотримеризации ароматического полиизоцианата в присутствии полиола, вспенивающего агента и смеси N, N-диметилциклогексиламина и соли насыщенной карбоновой кислоты, отличающийся тем, что, с целью ускорения процесса и повышения огнестойкости конечного продукта, в качестве соли насыщенной карбоновой кислоты исполь-

зуют 0,0055—0,02 эквивалента на эквивалент полиизоцианата 20—80%-ного раствора тетраалкиламмониевой соли насыщенной карбоновой кислоты в этиленгликоле, причем алкил и карбоновая кислота содержат по 1—8 атомов углерода.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Великобритании № 1223415, кл. С 3 B, опублик. 1971 (прототип).

Редактор Р. Антонова Составитель Н. Просторова
Техред М. Келемеш Корректор М. Пожо

Заказ 9871/71 Тираж 549 Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4