



(21) Numer zgłoszenia: **339246**

(51) Int.Cl.
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.03.2000**

(54) **Przedmieszka poliolowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności i zastosowanie przedmieszki poliolowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
08.10.2001 BUP 21/01

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.09.2007 WUP 09/07

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Warszawska, Warszawa, PL
Centralny Instytut Ochrony Pracy,
Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Zbigniew Brzozowski, Warszawa, PL
Danuta Kijeńska, Warszawa, PL
Monika Józwik, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Joanna Bocheńska

(57) 1. Przedmieszka poliolowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, **znamienna tym**, że składa się z 34-79 części wagowych mieszanych polieteroli, 15-30 części wagowych dibromobutendiolu, 5-35 części wagowych 2-(2-hydroksyetylo)-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu oraz 10-20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25:75) i wody oraz 5-30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizator i środek powierzchniowo czynny – kopolimer krzemorganicznopoliestrowy z czynnikiem izocyjanianowym.

2. Zastosowanie przedmieszki poliolowej określonej w zastrzeżeniu 1 do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest przedmieszka polioliowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności i zastosowanie przedmieszki polioliowej do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności.

Znane dotychczas powszechnie sztywne izolacyjne pianki poliuretanowe posiadały w swym składzie wodorochlorofluorowęglowodory tzw. miękkie freony, które mają być stopniowo wycofywane od 2004 roku w związku z postanowieniami na Konferencji UNEP w Kopenhadze. W pełni podstawione chlorowcówęglowodory wpływają niszcząco na stratosferyczną warstwę ozonu. Dlatego zastosowano niskowrzące węglowodory jako środki spieniające. Mimo, że niskowrzące węglowodory takie jak: n-pentan, cyklopentan nie spełniają wszystkich wymagań dla idealnego środka spieniającego, bo są łatwo palne, ich stosowanie bardzo się poszerza ze względu na to, że pentany posiadają OPD i GWP równe prawie zero (Ozone Depletion Potential - potencjał niszczenia ozonu - ODP = 0, Global Warning Potential - ogólny potencjał szkodliwy - GWP < 0,01). Stosowane są szeroko w Europie i zaakceptowano je także w Ameryce Północnej, Australii, Nowej Zelandii i Japonii.

Pianki spieniane pentanem znajdują zastosowanie w urządzeniach chłodniczych jak również w budownictwie.

W literaturze opisywano metody wytwarzania pianek poliuretanowych spienianych porofoarami typu HCFC np. 141 b, CO₂, wodą czy frakcją pentanową. Jednakże charakteryzują się one niską wartością wskaźnika tlenowego [Żabski L., "Termoizolacja i hydroizolacja przy użyciu poliuretanów", Izolacje, listopad 1996].

W przypadku pianek z różną zawartością fosforanów chloroalkilowych (FCE, FCP, FDCP] otrzymano wskaźnik tlenowy do 23,1 [Hetper J, Lachota C, Gromadzki R., Polimery 1983, 28, nr 5]. Pianki spieniane pentanem [Prociak A, Praca doktorska. Politechnika Krakowska, 1997] charakteryzują się wskaźnikiem tlenowym < 20.

Tak więc dotychczas nie udało się uzyskać pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności stosując frakcję pentanową jako środek spieniający przy zastosowaniu antypirenów, niestwarzających zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można zastosować jako ekologiczny środek spieniający frakcję pentanową uzyskując sztywną piankę poliuretanową o zmniejszonej palności, jeśli użyje się kombinację dwóch antypirenów reaktywnych posiadających funkcyjne grupy hydroksylowe, przy czym jeden z nich zawiera brom połączony z alifatycznym atomem węgla a drugi zawiera brom połączony z aromatycznym atomem węgla oraz antypiren addytywny.

Przedmiotem wynalazku jest przedmieszka polioliowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności charakteryzująca się tym, że zawiera 34-79 części wagowych mieszanych polieteroli, 15-30 części wagowych dibromobutendiolu jako antypirenu reaktywnego, 5-35 części wagowych 2-(2-hydroksyetylo)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu jako antypirenu reaktywnego, 10-20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego - frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25:75) i wody oraz 5-30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizator i środek powierzchniowo czynny - kopolimer krzemooorganiczno poliesterowy.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie przedmieszki polioliowej określonej powyżej do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności.

Ekologiczną sztywną piankę poliuretanową o zmniejszonej palności otrzymuje się w reakcji przedmieszki polioliowej według wynalazku, zawierającej obok polioli, antypiren addytywny i reaktywny oraz ekologiczny środek spieniający, znane katalizatory i znany silikonowy środek powierzchniowo czynny z czynnikiem izocyjanianowym.

Dibromobutendiol rozpuszcza się najpierw w polieterolach pochodnych wielocukrów lub amin aromatycznych lub ich mieszanin, a następnie miesza się z pozostałymi składnikami przedmieszki polioliowej. Addytywny antypiren tri(2-chloropropylo)fosforan może się alternatywnie mieszać z przedmieszką polioliową, a następnie z czynnikiem izocyjanianowym lub też na początku z czynnikiem izocyjanianowym, a następnie z uprzednio przygotowaną przedmieszką polioliową. Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatek jednakowych ilości dibromobutendiolu tj. antypirenu reaktywnego i tri(2-chloropropylo) fosforanu tj. antypirenu addytywnego nie zmienia czasów technologicznych np. czasu startu przy spienianiu pianek otrzymywanych przy zastosowaniu przedmieszki według wynalazku. Jest to bardzo istotne, gdyż dibromobutendiol przyspiesza wydatnie czas startu, a antypiren addytywny ten

czas wydłuża. Pozwala to na wykorzystanie wynalazku w dotychczas stosowanych urządzeniach spieniających.

Przedmieszka według wynalazku zapewnia uzyskanie sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności przy jednoczesnym zachowaniu dobrych warunków bezpieczeństwa i higieny pracy. Dodatek dibromobutendiolu do przedmieszki polioliowej zmniejsza wydatnie emisję poliizocyanianu podczas procesu spieniania.

Przedmiot wynalazku objaśniono bliżej w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 20 części wagowych oligoeterolu otrzymanego na bazie aromatycznej aminy i modyfikowanego cukru (Rokopol LM-3), 20 części wagowych produktu oksypropylenowania sorbitolu (Rokopol RF-551) i 22 części wagowych produktu oksypropylenowania toluenodiaminy i trietanoloaminy (Rokopol TT), dodano 22 części wagowych antypirenu reaktywnego dibromobutendiolu (DBBD) i podgrzano do temperatury 100°C, mieszano aż do rozpuszczenia przez 40 minut. Roztwór ochłodzono do temperatury 21°C i następnie mieszając dodano 15 części wagowych antypirenu reaktywnego 2-(2-hydroksyetyloksy)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu (PHT4-diol), 1,5 części wagowych N,N-dimetylocykloheksyloaminy (Polycat-8) jako katalizatora, 2 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 30 części wagowych antypirenu addytywnego tri(2-chloropropylo)fosforanu (TCPP) i 15 części wagowych czynnika spieniającego - frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25:75) i wodę. Tak otrzymaną przedmieszkę zmieszano z czynnikiem izocyanianowym - polimerycznym metyleno-difenylo-diizocyanianem [PMDI Ongronat CR-30-20 (indeks NCO 1,1)] przez okres 30 sekund.

czas startu - 12,5 s

czas włókna - 104,1 s

czas utwardzania - 164,3 s.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy - 26,7

chłonność wody - 1,09%

ściskanie równoległe - 217,0 kPa

ściskanie prostopadłe - 159,8 kPa

ilość komórek zamkniętych - 92,3%

gęstość pozorną - 32,58 kg/m³

P r z y k ł a d II. Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 14 części wagowych Rokopolu LM-3, 14 części wagowych Rokopolu RF-551 i 14 części wagowych Rokopolu TT, dodano 22 części wagowych dibromobutendiolu DBBD i podgrzano do temperatury 100°C, mieszano aż do rozpuszczenia przez 40 minut. Roztwór ochłodzono do temperatury 21°C i następnie mieszając dodano 35 części wagowych PHT4-diol, 1,5 części wagowych katalizatora Polycat-8, 2 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 30 części wagowych antypirenu TCPP i 15 części wagowych czynnika spieniającego frakcja pentanowa i woda. 40 części wagowych tak otrzymanej przedmieszki zmieszano z 60 częściami wagowymi czynnika izocyanianowego - polimeryczny metyleno-difenylo-diizocyanian PMDI Ongronat CR-30-20 (indeks NCO 1,1) przez okres 30 sekund.

czas startu - 11,2 s

czas włókna - 81,1 s

czas utwardzania - 160,1 s.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy - 27,6

chłonność wody - 0,86%

ściskanie równoległe - 242,6 kPa

ściskanie prostopadłe - 145,7 kPa

ilość komórek zamkniętych - 90,0%

gęstość pozorną - 26,43 kg/m³.

P r z y k ł a d III. Przygotowano piankę poliuretanową o składzie i sposobem jak w przykładzie I z tą różnicą, że do przedmieszki dodano 20 części wagowych Rokopolu LM-3, 25 części wagowych Rokopolu TT i 10 części wagowych Rokopolu RF-551, oraz jednakowe ilości opóźniaczy palenia tj. 22 części wagowych DBBD, PHT4-diol i TCPP. Tak otrzymaną przedmieszkę zmieszano z czynnikiem izocyanianowym - polimerycznym metyleno-difenylo-diizocyanianem.

czas startu - 9,8 s
czas włókna - 82,5 s
czas utwardzania - 111,0 s.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy - 26,4
chłonność wody - 0,99%
ściskanie równoległe - 238,2 kPa
ściskanie prostopadłe - 147,5 kPa
ilość komórek zamkniętych - 94,3%
gęstość pozorna - 34,26 kg/m³

P r z y k ł a d IV. Przygotowano piankę poliuretanową o składzie i sposobem jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast 25 części wagowych Rokopolu TT dodano 27 części wagowych, zamiast 22 części wagowych PHT4-diol dodano 20 części wagowych, zamiast 22 dodano 25 części wagowych antypirenu TCPP. Tak otrzymaną przedmieszkę zmieszano z czynnikiem izocyjanianowym - polimerycznym metyleno-difenylo-diizocyjanianem.

czas startu - 9,2 s
czas włókna-98,1 s
czas utwardzania -113,4 s.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy - 26,4
chłonność wody - 0,97%
ściskanie równoległe - 230,4 kPa
ściskanie prostopadłe -148,2 kPa
ilość komórek zamkniętych - 90,8%
gęstość pozorna - 35,32 kg/m³

P r z y k ł a d V. Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano po 17 części wagowych Rokopolu LM-3 i Rokopolu RF-551 oraz 18 części wagowych Rokopolu TT. Następnie dodano 22 części wagowych dibromobutendiolu DBBD i podgrzano do temperatury 100°C, mieszano aż do rozpuszczenia przez 40 minut. Roztwór ochłodzono do temperatury 21°C i następnie mieszając dodano 25 części wagowych PHT4-diol, 1,5 części wagowych katalizatora Polycat-8, 2 części wagowe środka powierzchniowo czynnego, 17,5 części wagowych antypirenu TCPP i 15 części wagowych czynnika spieniającego frakcja pentanowa i woda. Tak otrzymaną przedmieszkę zmieszano z czynnikiem izocyjanianowym - polimerycznym metyleno-difenylo-diizocyjanianem PMDI Ongronat CR-30-20 (indeks NCO 1,1) przez okres 30 sekund.

czas startu - 11,7 s
czas włókna - 91,7 s
czas utwardzania - 124,2 s.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy - 24,0
chłonność wody - 0,83%
ściskanie równoległe - 223,7 kPa
ściskanie prostopadłe - 142,6 kPa
ilość komórek zamkniętych - 94,1%
gęstość pozorna - 30,62 kg/m³

P r z y k ł a d VI. Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 20 części wagowych Rokopolu LM-3 z 10 częściami wagowymi Rokopolu RF-551 i 25 częściami wagowymi Rokopolu TT. Następnie dodano 20 części wagowych dibromobutendiolu DBBD i podgrzano do temperatury 100°C, mieszano aż do rozpuszczenia przez 40 minut. Roztwór ochłodzono do temperatury 21°C i następnie mieszając dodano 25 części wagowych PHT4-diol, 1,5 części wagowych katalizatora Polycat-8, 2 części wagowe środka powierzchniowo czynnego, 17,5 części wagowych antypirenu TCPP i 15 części wagowych czynnika spieniającego czyli frakcji pentanowej. 55 części wagowych tak otrzymanej przedmieszki zmieszano z 45 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego - polimeryczny metyleno-difenylo-diizocyjanian PMDI Ongronat CR-30-20 (indeks NCO 1,25) przez okres 30 sekund.

Otrzymana pianka poliuretanowa posiadała następujące parametry:

indeks tlenowy: 24,2
chłonność wody: 2,2%
zmiana masy: - 0,2%
zmiana wymiarów liniowych; 0,3%
gęstość pozorna - 35,79 kg/m³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Przedmieszka polioliowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności, **znamienna tym**, że składa się z 34-79 części wagowych mieszanych poliolefin, 15-30 części wagowych dibromobutendiolu, 5-35 części wagowych 2-(2-hydroksyetoxy)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu oraz 10-20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25:75) i wody oraz 5-30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizator i środek powierzchniowo czynny – kopolimer krzemoorganiczno poliestrowy z czynnikiem izocyjanianowym.

2. Zastosowanie przedmieszki polioliowej określonej w zastrzeżeniu 1 do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności.

