

Sposób wytwarzania ekologicznych polioli z odpadu po transestryfikacji olejów roślinnych oraz sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ekologicznych polioli z surowców naturalnych i odpadowych oraz sposób otrzymywania ekologicznych sztywnych pianek poliuretanowych, także o zmniejszonej palności z wykorzystaniem tych polioli, mających zastosowanie w przemyśle budowlanym oraz motoryzacyjnym.

Poliuretany są polimerami, składającymi się z segmentów sztywnych i giętkich. Segmenty giętkie wywodzą się z oligomerów zakończonych grupami hydroksylowymi, spośród których największe znaczenie mają oligooksypropylenole, które otrzymywane są poprzez polimeryzację tlenu propylenu wobec wielowodorotlenowych alkoholi, katalizowaną KOH. Do otrzymywania poliuretanów stosuje się oligomerole, które zawierają od 2 do 8 grup hydroksylowych w cząsteczce, a ich ciężar cząsteczkowy mieści się w granicach od 600 do 10 000 (Wirpsza, Poliuretany – chemia, technologia i stosowanie, 1990).

W ostatnich latach odnotowano wzrost zainteresowania przemysłu polioli pochodzącymi ze źródeł odnawialnych, stanowiącymi jeden z dwóch podstawowych składników w syntezie materiałów poliuretanowych. Mowa o tzw. „Natural Oil Polyols” (NOPs), które pod względem budowy chemicznej są estrami gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej stosowanych olejów, z których otrzymuje się poliiole, w zależności od położenia geograficznego, należą: w Europie – olej rzepakowy, słonecznikowy, w Azji – olej palmowy i kokosowy; w Stanach Zjednoczonych - olej sojowy. Ogólne zainteresowanie otrzymywaniem polioli z surowców odnawialnych spowodowane jest ciągłym wzrostem cen gazu i ropy naftowej. W Polsce najbardziej popularnym olejem, z którego można otrzymywać poliiole, jest olej rzepakowy, który jest triglicerydem nienasyconych wyższych kwasów tłuszczowych, zawierającym średnio 61% reszt kwasu oleinowego, 21% reszt linolowego, 10% reszt linolenowego oraz 8% reszt nasyconych wyższych kwasów tłuszczowych. Pochodne oleju rzepakowego mogą być użyte jako reaktywne składniki do wytwarzania poliestrów, poliamidów oraz poliuretanów.

Znane są sposoby wytwarzania polioli roślinnych. Jeden z nich polega na procesie dwuetapowym. W pierwszym etapie nienasycone kwasy tłuszczowe poddaje się reakcjom utleniania w celu uzyskania pochodnych epoksydowych, a następnie przeprowadza się reakcję otwarcia pierścieni epoksydowych w reakcji

z donorami wodoru, co prowadzi do utworzenia grup hydroksylowych. Epoksydacja oleju roślinnego może być prowadzona również w reakcji in situ z użyciem kwasu octowego i nadtlenu wodoru lub innych czynników utleniających. W wyniku modyfikacji olejów roślinnych, można otrzymać polioli o liczbie hydroksylowej od kilkudziesięciu do powyżej 400 mg KOH/g oraz lepkości od kilkuset do ponad 10 000 mPas.

W trakcie przetwarzania olejów roślinnych na monoestry kwasów tłuszczowych powstaje odpad – faza glicerynowa, składająca się z gliceryny, wody, soli kwasów tłuszczowych, soli nieorganicznych, nadmiaru zasady zobojętniającej mieszaninę reakcyjną oraz resztki metanolu lub etanolu stosowanego do transestryfikacji oleju. Gliceryna wchodząca w skład odpadu przy produkcji biodiesla jest trudna do oczyszczenia, głównie ze względu na obecność hydrofilowych soli, które trudno jest całkowicie odvodnić i usunąć, a ponadto mogą działać katalitycznie, dlatego odpadowa gliceryna jest znacznie tańsza niż oczyszczona.

Wiadomo, że przez odwodnienie gliceryny w temperaturze powyżej 250°C można otrzymać poligliceryny o ciężarze cząsteczkowym od 1 000 do 30 000, które są stałe w temperaturze pokojowej. Poligliceryny mogą być wykorzystywane w technologii poliuretanów, ale ze względu na dużą lepkość, hydrofilowość oraz znaczną ilość grup hydroksylowych w cząsteczce nie mieszają się jednorodnie z izocyjanianami.

Sposób wytwarzania ekologicznych polioli z odpadu po transestryfikacji olejów roślinnych, który według wynalazku charakteryzuje się tym, że odpad ten ogrzewa się do temperatury w przedziale od 160 do 240°C, korzystnie od 175 do 185°C pod obniżonym ciśnieniem, oddestylowując części lotne, aż do momentu zaprzestania wydzielania się kroplin oraz otrzymania produktu o liczbie hydroksylowej od 400 do 1200 mg KOH/g. Następnie dodaje się w nadmiarze kwasy tłuszczowe z grupy: estry metylowe kwasów tłuszczowych, oleje roślinne w postaci oleju rzepakowego i/lub oleju rycynowego i/lub oleju talowego oraz produktów jego destylacji i/lub oleju lnianego, modyfikowane fosforowymi i/lub azotowymi ugrupowaniami zmniejszającymi palność i miesza się w temperaturze od 160 do 200°C, korzystnie od 175 do 185°C do momentu ustalenia się liczby hydroksylowej. Następnie mieszaninę schładza się do temperatury poniżej 100°C, po czym zakwasza się kwasem protonowym, korzystnie kwasem siarkowym do pH od 4,5 do 9, korzystnie od 6,5 do 7,5, po czym całość ogrzewa się pod obniżonym ciśnieniem do

temperatury w przedziale od 100 do 120°C do momentu zaprzestania wydzielania się wody.

Sposób wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej w reakcji przedmieszki polioliowej z czynnikiem izocyjanianowym charakteryzuje się według wynalazku tym, że stosuje się przedmieszkę polioliową zawierającą ekologiczny polioli otrzymany z odpadu po transestryfikacji olejów roślinnych. Odpad ten ogrzewa się do temperatury w przedziale od 160 do 240°C, korzystnie od 175 do 185°C pod obniżonym ciśnieniem, oddestylowując części lotne, aż do momentu zaprzestania wydzielania się kropli oraz otrzymania produktu o liczbie hydroksylowej od 400 do 1200 mg KOH/g. Następnie dodaje się w nadmiarze kwasy tłuszczowe z grupy: estry metylowe kwasów tłuszczowych, oleje roślinne w postaci oleju rzepakowego i/lub oleju rycynowego i/lub oleju talowego oraz produktów jego destylacji i/lub oleju lnianego, modyfikowane fosforowymi i/lub azotowymi ugrupowaniami zmniejszającymi palność i miesza się w temperaturze od 160 do 200°C, korzystnie od 175 do 185°C do momentu ustalenia się liczby hydroksylowej, po czym mieszaninę schładza się do temperatury nieprzekraczającej 100°C i zakwasza się kwasem protonowym, korzystnie kwasem siarkowym do pH od 4,5 do 9, korzystnie od 6,5 do 7,5. Następnie całość ogrzewa się pod obniżonym ciśnieniem do temperatury w przedziale od 100 do 120°C do momentu zaprzestania wydzielania się wody. Znany czynnik izocyjanianowy dodaje się w ilości odpowiadającej wartości indeksu IC od 0,5 do 4,0.

Korzystnie dodaje się związki zmniejszające palność w ilości od 0,01 do 40 części wagowych w stosunku do masy pianki.

Korzystnie jako związki zmniejszające palność stosuje się nanonapełniacze z grupy fyllokrzemianów, korzystnie nanokrzemionki, bentonity, smektyty, haloizyty, montmorylonity i/lub ich modyfikowane formy, korzystnie organofilizowane kationami soli organicznych i/lub aktywowane kwasowo i/lub podstawione jonami metali przejściowych

Korzystnie jako nanonapełniacze stosuje się silseskwiksany.

Korzystnie jako związki zmniejszające palność stosuje się bezhalogenowe związki zmniejszające palność z grupy: związki na bazie estrów fosforanowych, polifosforan amonu, fosforyny, fosforany związków organicznych, fosforany metali, czerwony fosfor, fosforowe pochodne melaminy, takie jak fosforan melaminy, pirofosforan melaminy oraz inne produkty łączące azot i pochodne fosforowe, związki boru, korzystnie borany cynku, borany melaminy, inne pochodne na bazie kwasu

borowego, wodorotlenki metali, korzystnie wodorotlenki glinu i wodorotlenki magnezu, mineralne napełniacze i dodatki, takie jak sole amonowe, pochodne molibdenu lub heptahydrat siarczanu magnezu, melamina i jej pochodne, ekspandowany grafit.

Korzystnie jako związki zmniejszające palność stosuje się układy nanonapełniacz-antypiren, w których wzajemny stosunek wynosi: nanonapełniacz od 0,01% do 20%, antypiren od 1% do 40% części masowych.

Zaletą ekologicznych polioli otrzymanych z odpadowej gliceryny oraz kwasów tłuszczowych jest konkurencyjna cena w porównaniu do petrochemicznych oligomeroli. Natomiast wprowadzenie ugrupowań zmniejszających palność umożliwia otrzymanie pianek poliuretanowych charakteryzujących się zwiększoną odpornością na ogień.

Mechanizm zjawiska spalania poliuretanów, podobnie jak i innych tworzyw sztucznych, jest procesem złożonym, w którym występują liczne zjawiska fizyczne i chemiczne. Płomienie powstające przy spalaniu polimerów są równie niebezpieczne, jak płomienie towarzyszące spalaniu innych produktów palnych, np. materiałów pędnych. W spalaniu może dominować mechanizm rodnikowy, jeżeli o przebiegu procesu decyduje nagromadzenie rodników lub innych cząstek aktywnych. Zjawisko spalania polimeru zależy od składu, budowy chemicznej, objętości, kształtu materiału, gęstości, porowatości powierzchni, stopnia usieciowania i innych właściwości materiału. Niemodyfikowane poliuretany należą do materiałów łatwopalnych. W przypadku pianek poliuretanowych spalanie w bardzo dużym stopniu zależy od struktury komórkowej. Kiedy spalaniu ulega pianka poliuretanowa o komórkach zamkniętych, wówczas proces palenia zachodzi trudniej niż w przypadku pianek o komórkach otwartych, umożliwiających tzw. efekt kominowy. Rozkład poliuretanu rozpoczyna się w temperaturze od 80 do 200°C od pęknięcia wiązań wodorowych między atomami tlenu i grupami NH w grupie uretanowej. W temperaturze powyżej 200°C, w poliuretanie otrzymanym z 2,4-diizocyjaniantoluen (TDI), pęknięciu wiązań uretanowych towarzyszy wydzielanie cyjanowodoru. Oprócz niego, powstają także takie związki jak np.: acetonitryl, akrylonitryl, propionitryl, benzonitryl, anilina, pirydyna i inne. Natomiast głównymi produktami lotnymi pirolizy poliuretanu otrzymanego z MDI są fenyloizocyjaniany i p-toluilenoizocyjaniany, a także o-benzodinitryl, izochinolina oraz węglowodory: benzen, toluen, ksylen, bifenyli,

naftalen, karbazol i inne. Wśród nielotnych produktów rozkładu dominuje benzonitryl, który ulega dalszemu rozpadowi do cyjanowodoru.

Znanych jest szereg metod ograniczania palności pianek poliuretanowych: dodanie środków zmniejszających palność bez ich chemicznych wiązań z polimerem (środki addytywne); dodanie środków zmniejszających palność, wchodzących w reakcje z komponentami pianek (środki reaktywne); wytwarzanie podczas procesu spieniania wiązań chemicznych odpornych na wysoką temperaturę; stosowanie trudnopalnych aromatycznych poliizocyjanianów podczas wytwarzania pianek; połączenie wymienionych metod; zwiększenie względnej zawartości pierścieni aromatycznych oraz zwiększenie stopnia usieciowania polimeru. Najczęściej stosowaną metodą jest dodawanie związków zmniejszających palność, tzw. antypirenów. Związki te powinny spełniać następujące warunki: zmniejszać ogólną palność, zmniejszyć wydzielanie dymu, nie zwiększać toksyczności gazowych produktów spalania, w jak najmniejszym stopniu wpływać na właściwości użytkowe pianek, pozostawać w spienionym poliuretanie podczas długotrwałego użytkowania.

Oddziaływanie antypirenów na przebieg reakcji spalania materiałów polimerowych jest procesem bardzo złożonym. Odbywa się według kilku mechanizmów jednocześnie, spośród których na ogół jeden wywiera wpływ dominujący, ale z upływem czasu kontrolę może przejąć inny. Utrudnia to precyzyjne ustalenie mechanizmu działania inhibitora spalania. Na złożoność zjawiska wpływa wiele czynników, m.in. budowa chemiczna polimeru i antypirenu, właściwości fizyczne wyrobu.

Grupą środków uniepalniających, stosowanych do syntezy pianek poliuretanowych, są bezhalogenowe związki zmniejszające palność, wśród których najbardziej rozpowszechnione są grafit ekspandowany oraz związki fosforowe i azotowe.

Mechanizm działania antypirenu fosforowego zależy od rodzaju i budowy związku uniepalniającego oraz od matrycy polimerowej. Podczas spalania polimerów antypireny fosforowe wykazują działanie w fazie skondensowanej lub w fazie gazowej, a także jednocześnie w obu tych fazach. W fazie skondensowanej wpływają na mechanizm i szybkość termicznej dekompozycji polimeru, a w fazie gazowej odgrywają rolę zmiataaczy rodników. Termicznemu rozkładowi związków fosforowych w fazie skondensowanej towarzyszy powstanie kwasu fosforowego i polifosforowego. Kwasy te tworzą na powierzchni spalonego polimeru cienką warstwę o dużej lepkości, chroniącą go przed dostępem tlenu i ciepła. Fosfor jest

katalizatorem procesu karbonizacji, zachodzącego podczas spalania polimerów. Na powierzchni warstw mogą powstawać cienkie pokrycia z materiału szklanego, które stanowią dodatkowe utrudnienie transportu masy i ciepła między fazą stałą i gazową spalającego się materiału.

Azotowe związki zmniejszające palność działają podobnie jak związki fosforu. Najczęściej stosowanymi związkami zmniejszającymi palność z tej grupy są melamina ($C_3N_3(NH_2)$) i mocznik (NH_2CONH_2). W trakcie spalania związki azotowe absorbują ciepło; wydzielają pary azotu, które rozrzedzają toksyczne gazy powstałe w skutek rozkładu matrycy; tworzą warstwę zwęgloną na powierzchni polimeru, ograniczając dostęp ciepła do polimeru oraz uwalnianie palnych i toksycznych gazów z materiału, co w konsekwencji zmniejsza palność materiału.

Stosunkowo nową grupą materiałów wprowadzanych do matrycy polimerowej, jako środki zmniejszające palność, są nanonapełniacze. Związki te poprawiają stabilność termiczną, właściwości mechaniczne, twardość oraz zwiększają barierowość. W związku ze zwiększeniem się stabilności termicznej oraz w głównej mierze barierowości, zwrócono uwagę na możliwość zastosowania ich w celu poprawy odporności materiałów polimerowych na płomień. Najbardziej popularnymi nanonapełniaczami, które są stosowane w celu ograniczenia palności polimerów są układy z grupy glinokrzemianów warstwowych.

W pracach przedstawionych w publikacji (Czupryński B.: Polimery 2008, 53, nr 2, s. 133-137) modyfikowano sztywne pianki poliuretanowe napełniaczami proszkowymi (wodorotlenek glinu, melamina, skrobia, talk, kreda, boraks). Autorzy ocenili wpływ każdego z napełniaczy na właściwości użytkowe produktów, uwzględniając w tym głównie cechy charakteryzujące palność.

W pracach przedstawionych w publikacji (Modesti M.: Polymer Degradation and Stability 77, 2002, s. 195-202) zsyntezowano sztywne pianki poliuretanowe. Jako napełniaczy użyto: grafit ekspandowany, fosforan trietylenu oraz zbadano efekt synergiczny uzyskany z połączenia tych dwóch związków. Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane przy jednoczesnym użyciu obu związków wykazywały większą odporność na płomień w porównaniu z piankami napełnionymi jednym uniepalniaczem.

W pracach przedstawionych w publikacji (Prociak A.: Polimery 2008, 53, nr 3, s.195-200) otrzymano poliiole z olejów roślinnych (rzepakowego, sojowego, słonecznikowego, lnianego), które następnie zastosowano do modyfikacji składów petrochemicznych systemów poliuretanowych. Wprowadzenie do mieszaniny

poliolowej, do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych, polioli uzyskanych z olejów roślinnych pozwala na uzyskanie materiałów porowatych o dobrych właściwościach termoizolacyjnych - lepszych niż produktów wytworzonych wyłącznie z polioli petrochemicznych. Dodatek do przedmieszki poliolowej roślinnych składników poliolowych w ilości powyżej 30% masowych może powodować niekorzystny przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej związany z otwarciem porów, czego efektem jest wzrost wartości współczynnika przewodnictwa ciepła wyrobu gotowego.

W pracach przedstawionych w publikacji (Pielichowski J. i in.: Polimery 2005, 50, nr 10, s.723-727) autorzy zastosowali glicerynę jako czynnik otwierający pierścienie oksiranowe w epoksydowych olejach roślinnych w celu otrzymania surowców poliolowych do spienionych układów poliuretanowych. Polirole sojowe użyte z udziałem gliceryny posiadają pożądaną lepkość oraz liczbę hydroksylową i tworzą homogeniczne przedmieszki z innymi typowymi poliolami używanymi w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych. Pianki wytworzone z mieszaniny poliolowej obejmującej 50% mas. poliolu sojowego charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi.

W pracach przedstawionych w publikacji (Harikrishnan G.: Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2006 s. 7126-7134) autorzy modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe naturalnym montmorylonitem (MMT). Autorzy ocenili wpływ napełniacza na właściwości użytkowe produktów. Pianki zawierające nanonapełniacz charakteryzowały się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu z piankami niemodyfikowanymi.

Z polskiego opisu patentowego Pat 189670 znany jest sposób wytwarzania sztywnej samogasnącej pianki poliuretanowej, którą otrzymano mieszając 1-4 części masowych środka powierzchniowo czynnego, 50-100 części masowych poliolu (Rokopol RF 551), 2-60 części masowych mono- lub difosforanu tri(dietanoloaminometylo)melaminy i ewentualnie do 40 części masowych alifatycznych pochodnych bromowych, 5-50 części masowych poroforu oraz 0,1-7 części masowych katalizatora (dilaurynian dibutylocyny), po wymieszaniu do przedmieszki poliolowej dodano 7-90 części masowych polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, następnie zmieszano i wylano do formy. Zgodnie z powyższym wynalazkiem stwierdzono, że zastosowanie krajowych antypirenów nie zwiększało znacznie kosztów otrzymania pianek, a zastosowanie dialaurynianu

dibutylocyny jako katalizatora ograniczyło użycie szkodliwych amin w procesie otrzymywania pianek poliuretanowych.

Znana jest z polskiego opisu zgłoszeniowego P.339246 ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa o zmniejszonej palności. Przedmieszka polioliowa zawierała 34-79 części masowych mieszanych polieteroli, 15-30 części masowych dibromobutenodiolu, 5-35 części masowych 2-(2-hydroksyetoxy)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu oraz 10-20 części masowych poroforu, który stanowiła mieszanina pentanu i wody, oraz 5-30 części masowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę w roli katalizatora i środek powierzchniowo czynny – kopolimer krzemooorganicznopoliestrowy z czynnikiem izocyjanianowym. Zgodnie z powyższym opisem stwierdzono, że zastosowanie dwóch reaktywnych antypirenów, gdzie w jednym przypadku brom jest połączony z alifatycznym atomem węgla, a w drugim brom połączony z aromatycznym atomem węgla, oraz antypirenu addytywnego, powoduje powstanie efektu synergicznego między antypirenami. Indeks tlenowy, tak otrzymanej pianki, wynosi 24,0-27,6. Należy jednak zwrócić uwagę, że prowadzone są obecnie liczne badania metod uniepalniania polimerów, mające na celu eliminację dodatków zawierających halogeny (w tym brom).

Z polskiego opisu patentowego Pat198605 znana jest ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa o zmniejszonej palności. Pianka ta jest produktem reakcji przedmieszki polioliowej w ilości 24-90 części masowych, katalizatora przyspieszającego proces spienienia w ilości 1,0-2,5 części masowych w stosunku do przedmieszki polioliowej, 1,5-4,0 części masowych środka powierzchniowo czynnego, 10-30 części masowych czynnika spieniającego, antypirenów zawierających brom i fosfor w ilościach od 5 do 40% masowych elementów uniepalniających w stosunku do całej ilości przedmieszki oraz czynnika izocyjanianowego. Mieszanina reakcyjna zawiera katalizator trimeryzacji w ilości 3,0-5,0 części masowych w stosunku do obliczonego nadmiaru czynnika izocyjanianowego. Zgodnie z powyższym wynalazkiem stwierdzono, że poprzez zastosowanie układu dwóch antypirenów, nadmiaru czynnika izocyjanianowego oraz katalizatora trimeryzacji można uzyskać sztywne pianki poliuretanowe o indeksie tlenowym większym niż pianki niemodyfikowane. Obecnie przepisy Unii Europejskiej obligują wytwórców do otrzymywania kompozycji bezhalogenowych.

Sposób wytwarzania ekologicznej pianki poliuretanowej według wynalazku polega na zastosowaniu ekologicznego składnika mieszaniny polioliowej, jakim jest:

poligliceryna, poligliceryna przedłużona kwasami tłuszczowymi: estrami metylowymi kwasów tłuszczowych, olejem rzepakowym, olejem rycynowym, olejem talowym oraz produktami jego destylacji, olejem lnianym oraz poligliceryna przedłużona zmodyfikowanymi kwasami tłuszczowymi. Zastosowanie takiego składnika polioliowego wpływa korzystnie na właściwości użytkowe otrzymanych pianek poliuretanowych oraz zmniejsza koszty ich otrzymywania.

Sposób otrzymywania ekologicznych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności według wynalazku polega na otrzymaniu w pierwszym etapie nowych oligomeroli, w których skład wchodzi: ekologiczny składnik polioliowy lub ekologiczny składnik polioliowy zawierający ugrupowania zmniejszające palność, bezhalogenowy związek zmniejszający palność, nanonapełniacz lub układy nanonapełniacz – bezhalogenowy związek zmniejszający palność, a następnie zastosowaniu ich do otrzymywania ekologicznych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności i zwiększonych właściwościach mechaniczno – fizycznych.

Jako środki zmniejszające palność według wynalazku zastosowano związki bezhalogenowe (głównie fosforowe i azotowe), nanonapełniacze oraz układy zmniejszające palność: nanonapełniacz – bezhalogenowy antypiren.

Zgodnie z wynalazkiem w celu uzyskania ekologicznych sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności, miesza się odpowiednie ilości: polieteroli, mieszaninę katalizatorów, środka powierzchniowo czynnego, ekologicznego czynnika spieniającego w postaci frakcji pentanowej i wody oraz czynnika izocyjanianowego tak aby wartość indeksu IC wynosiła od 0,5 do 4,0.

Korzystne jest stosowanie katalizatorów, takich jak: roztwór octanu potasu, octan sodu w glikolu etylenowym, roztwór octanu potasu, octanu sodu w glikolu dietylenowym, 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropyl)heksahydro-s-triazyna, 2-[2(dimetyloamino)etoksy] etanol, 2-etyloheksanian cyny, laurynian dibutylocyny oraz katalizatorów typu Dabco, np.: Dabco 33 LV (roztwór 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w glikolu etylenowym), lub ich mieszanin.

Jako ekologiczne składniki polioliowe korzystnie stosuje się związki: poligliceryny oraz poligliceryny przedłużonej: estrami metylowymi kwasów tłuszczowych, olejem rzepakowym, olejem rycynowym, olejem talowym oraz produktami jego destylacji, olejem lnianym.

W celu zmniejszenia palności korzystne jest zastosowanie ekologicznego składnika mieszaniny polioliowej, zawierającego w swojej strukturze ugrupowania zmniejszające palność, nanonapełniacze lub/i bezhalogenowe związki zmniejszające

palność lub/i układy nanonapełniacz – bezhalogenowy związek zmniejszający palność.

Zaletą sposobu wytwarzania nowej ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej jest użycie ekologicznego składnika polioliowego w przedziale od 1 do 100 części masowych. Z uwagi na obecność reaktywnych grup –OH ekologiczny składnik polioliowy wbudowuje się w strukturę polimeru, polepszając jego właściwości mechaniczne. Udział ekologicznego składnika polioliowego w wytwarzaniu sztywnych pianek poliuretanowych wpływa znacząco na polepszenie właściwości fizyko-mechanicznych oraz spowalnia spalanie materiału.

Główną zaletą nowej ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności jest użycie ekologicznego składnika polioliowego, zawierającego ugrupowania zmniejszające palność, bezhalogenowych związków zmniejszających palność oraz nanonapełniaczy w przedziale od 0,01 do 40,00 części masowych. Użycie nanonapełniaczy do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych wpływa znacząco na poprawę właściwości mechanicznych oraz zwiększenie efektu barierowego pianek. Korzystne jest również zastosowanie układów nanonapełniacz-bezhalogenowy związek zmniejszający palność.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład 1.

340 g surowego, alkalicznego odcieku glicerynowego, powstałego podczas metanolizy oleju rzepakowego, ogrzewa się stopniowo do temperatury 180°C pod zmniejszonym ciśnieniem w reaktorze z chłodnicą destylacyjną, w celu usunięcia metanolu oraz wody. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania skraplania się destylatu. Otrzymuje się oligoeterol (ekologiczny polioliol) charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 550 - 650 mg KOH/g barwy brązowej. Następnie otrzymany oligomerol schładza się do temperatury 60°C, mieszając dodaje się odpowiednią ilość 50% roztworu wodnego kwasu siarkowego oraz toluenu. Otrzymany produkt odwirowuje się przez 10 min z prędkością 3500 obr/s. Mieszanina rozdziela się na 2 części (osad oraz frakcję poliglicerynową). Frakcję poliglicerynową przenosi się do reaktora, podgrzewa do temperatury 110°C, w celu usunięcia toluenu. Otrzymuje się oligoeterol charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 550 - 650 mg KOH/g barwy brązowej.

Przykład 2.

Sztywna pianka poliuretanowa została wykonana w następujący sposób: zmieszano 30 części masowych produktu oksypropylenowania sorbitu (Rokopol RF 551) i 70 części masowych ekologicznego polioliu otrzymanego jak w przykładzie 1 oligoeterol o L_{OH} 550 – 650 mg KOH/g), po zmieszaniu składników dodano 1,5 części masowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym jako katalizatora, 1,5 części masowych katalizatora 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropyl)heksahydro-s-triazyny, zamiennie z 2-[2(dimetyloamino)-etoksy]etanolom oraz 4 części masowe środka powierzchniowo czynnego (olej silikonowy SC-246) dokładnie wymieszano po czym dodano 2 części masowe n-pentanu jako czynnika spieniającego oraz wodę w ilości 4 części masowych w stosunku do przedmieszki polioliowej. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym polimerycznym 4,4'-diizocyjanianem toluilenu (pMDI) w ilości 80 części masowych.

Przykład 3.

Sztywna pianka poliuretanowa otrzymana jak w przykładzie 2, przy czym mieszanina reakcyjna została zmodyfikowana przy użyciu nanonapełniaczy. Jako modyfikatora zastosowano montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową w ilości 10 części masowych. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym (pMDI) w ilości 80 części masowych.

Przykład 4.

1 000 g surowego, alkalicznego odcieku glicerynowego, powstałego podczas metanolizy oleju rzepakowego, ogrzewa się stopniowo do temperatury 180°C mieszając pod zmniejszonym ciśnieniem (pod próżnią) w reaktorze z chłodnicą destylacyjną, w celu usunięcia metanolu oraz wody. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania skraplania się destylatu. Otrzymuje się oligoeterol charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 550 - 650 mg KOH/g barwy brązowej. Następnie do otrzymanego ekologicznego polioliu dodaje się 3 g 85% roztworu wodnego kwasu fosforowego H_3PO_4 oraz 150 g biodiesla i ogrzewa się do temperatury 100°C. Po upływie 1 godz. mieszaninę ogrzewa się do 160°C pod zmniejszonym ciśnieniem (pod próżnią) przez 5 godz. Otrzymuje się oligoeterol

charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 250 – 350 mg KOH/g barwy brązowej.

PRZYKŁAD 5.

Sztywna pianka poliuretanowa została wykonana w następujący sposób: zmieszano 30 części masowych produktu oksypropylenowania sorbitu (Rokopol RF 551) i 70 części masowych ekologicznego polioliu o $L_{OH} = 250 - 350$ mg KOH/g, po zmieszaniu składników dodano 1,5 części masowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym jako katalizatora, 1,5 części masowych katalizatora 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropyl)heksahydro-s-triazyny, zamiennie z 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanolom, 4 części masowe środka powierzchniowo czynnego (olej silikonowy SC-246) dokładnie wymieszano po czym dodano 2 części masowe n-pentanu jako czynnika spieniającego oraz wodę w ilości 4 części masowych w stosunku do przedmieszki polioliowej. Jako uniepalniacza zastosowano układ: montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową – grafit ekspandowany w ilości 15 części masowych w stosunku do mieszaniny polioliowej. Wzajemne ich użycie wynosi: modyfikowany montmorylonit 5 części masowych i grafit ekspandowany 10 części masowych. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym (pMDI) w ilości 80 części masowych.

Przykład 6.

Sztywna pianka poliuretanowa została wykonana w następujący sposób: zmieszano 30 części masowych produktu oksypropylenowania sorbitu (Rokopol D1002), 35 części masowych ekologicznego polioliu o $L_{OH} = 250 - 350$ mg KOH/g, po zmieszaniu składników dodano 1,5 części masowych katalizatora 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropyl)heksahydro-s-triazyny i 1 część masową katalizatora 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanolu, 4 części masowe środka powierzchniowo czynnego (olej silikonowy SC-246) całość dokładnie wymieszano po czym dodano 2 części masowe n-pentanu jako czynnika spieniającego oraz wodę w ilości 4 części masowych w stosunku do przedmieszki polioliowej. Jako uniepalniacza zastosowano układ: modyfikowany montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową - poliester fosforowy w ilości 10 części masowych w stosunku do mieszaniny polioliowej. Wzajemne ich użycie wynosi: modyfikowany montmorylonit 5 części masowych i poliester fosforowy 5 części masowych w stosunku do przedmieszki

poliolowej. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym (pMDI) w ilości 80 części masowych.

Przykład 7.

1 000 g surowego, alkalicznego odcieku glicerynowego, powstałego podczas metanolizy oleju rzepakowego, ogrzewa się mieszając, stopniowo do temperatury 180°C pod zmniejszonym ciśnieniem (pod próżnią) w reaktorze z chłodnicą destylacyjną, w celu usunięcia metanolu oraz wody. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania skraplania się destylatu. Otrzymuje się oligoeterol charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 628 mg KOH/g barwy brązowej. Następnie do otrzymanego polioliu dodaje się 3 g 85% roztworu wodnego H_3PO_4 oraz 150 g kwasu tłuszczowego zawierającego fosforowe ugrupowania zmniejszające palność, podgrzewa się do 100 °C. Po upływie 1 godz. mieszaninę ogrzewa się do 160 °C pod zmniejszonym ciśnieniem (pod próżnią) przez 5 godz. Otrzymuje się oligoeterol charakteryzujący się liczbą hydroksylową wynoszącą 150-300 mg KOH/g barwy brązowej.

Przykład 8.

Sztywna pianka poliuretanowa została wykonana w następujący sposób: zmieszano 30 części masowych produktu oksypropylenowania sorbitu (Rokopol RF 551) i 70 części masowych ekologicznego polioliu zawierającego fosforowe ugrupowania zmniejszające palność o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 150-300$ mg KOH/g, po zmieszaniu składników dodano 1,5 części masowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym jako katalizatora, 1,5 części masowych katalizatora 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropyl)heksahydro-s-triazyny, zamiennie z 2-[2(dimetyloamino)-etoksy]etanolem oraz 4 części masowe środka powierzchniowo czynnego (olej silikonowy SC-246) dokładnie wymieszano po czym dodano 2 części masowe n-pentanu jako czynnika spieniającego oraz wodę w ilości 4 części masowych w stosunku do przedmieszki poliolowej. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym (pMDI) w ilości 80 części masowych.

Przykład 9.

Sztywna pianka poliuretanowa została wykonana w następujący sposób: zmieszano 10 części masowych produktu oksypropylenowania sorbitu (Rokopol RF 551) i 90 części masowych ekologicznego polioliu, zawierającego fosforowe ugrupowania zmniejszające palność, o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 150 - 300$ mg KOH/g, po zmieszaniu składników dodano 1,5 części masowych 33% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym jako katalizatora, 1,5 części masowych katalizatora, roztworu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w glikolu etylenowym, 4 części masowych środka powierzchniowo czynnego (olej silikonowy SC-246) dokładnie wymieszano po czym dodano wodę w ilości 4 części masowych w stosunku do przedmieszki polioliowej. Jako uniepalniacza zastosowano montmorillonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową w ilości 10 części masowych. Tak przygotowaną przedmieszkę dokładnie homogenizowano, następnie zmieszano przez 10 sekund z czynnikiem izocyjanianowym (pMDI) w ilości 80 części masowych.



Małgorzata Kluczy,
RZECZNIK PATENTOW