



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

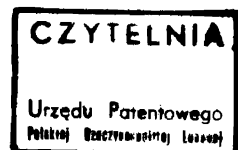
Zgłoszono: 85 10 26 (P. 255965)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 07 27

Opis patentowy opublikowano: 89 06 30

Int. Cl.⁴ C08J 9/06
C08G 12/40



Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Krystyna Ponikowska-Pajor, Zdzisław Maciejewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania spienionych tworzyw mocznikowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spienionych tworzyw mocznikowych, charakteryzujących się wysoką jednorodnością, niskim skurczem i obniżoną emisją formaldehydu, nadających się szczególnie do izolacji termicznej.

Spienione tworzywa mocznikowe stosowane są w budownictwie jako materiał do izolacji termicznej i akustycznej, w górnictwie do wznoszenia różnego typu przegród zapobiegających przepływowi powietrza i gazów palnych oraz w rolnictwie do poprawy struktury gleby i utrzymania jej wilgotności na wymaganym poziomie.

Znane są różne sposoby wytwarzania spienionych tworzyw mocznikowych. Wszystkie sposoby opierają się na trzech podstawowych składnikach, a mianowicie żywicy mocznikowo-formaldehydowej o odpowiednich właściwościach, środkach powierzchniowo-czynnych, umożliwiających wytworzenie piany oraz utwardzaczych służących do utwardzania spienionej żywicy w odpowiednio krótkim czasie. Najczęściej stosowany sposób polega na spienianiu wodnego roztworu środka pianotwórczego i utwardzacza zwanego potoczeniem katalizatorem i zmieszaniu wytworzonej piany z wodnym roztworem żywicy mocznikowo-formaldehydowej. W operacji tej wodny roztwór żywicy przyjmuje komórkową strukturę piany i pod wpływem kwasowego utwardzacza została się, tworząc po wysuszeniu spienione tworzywo mocznikowe.

Sposób ten stwarza trudności związanych z koniecznością szybkiego i równomiernego rozprowadzenia niewielkiej ilości ciekłej żywicy, zwykle o dużej lepkości, w dużej objętości piany. Niejednorodne rozmieszanie żywicy powoduje, że szybkość jej utwardzania w różnych strefach jest różna, co staje się przyczyną naprężeń, powodujących deformację, kurczenie się i pękanie utworzonego tworzywa piankowego. Z tych względów w szeregu znanych rozwiązań zagadnienie ujednolnienia mieszaniny piany katalizatora z żywicą poświęcono dużo uwagi. I tak w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 186 959 i nr 3 256 067, problem ten próbowano rozwiązać na drodze doboru odpowiednich średnic przewodów aparatu spieniającego, zapewniających burzliwy przepływ doprowadzonych mediów. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 150 108, dla zmieszania piany katalizatora z żywicą, zastosowano urządzenie typu wirującej tarczy o 500–600 obrotach/minutę.

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 582 446 podano opis udoskonalonego urządzenia do ciągłej produkcji pianek mocznikowych o niskiej gęstości. W rozwiązaniu tym roztwór katalizatora spienia się przy pomocy powietrza w kolumnie wypełnionej szklanymi kulkami. Otrzymana piana wprowadzana jest w sposób ciągły do głowicy, gdzie mieszana jest z roztworem żywicy przy pomocy specjalnego, perforowanego mieszadła.

Według rozwiązania proponowanego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 284 379 spienione tworzywo mocznikowe nie ulegające pękaniu w czasie suszenia uzyskuje się przez spienienie żywicy, rozpylenie w niej roztworu utwardzacza i wymieszania składników w mieszalniku rurowym, wyposażonym w przegrody o specjalnej konstrukcji. Uzyskaną pianę, przed jej ostatecznym utwardzeniem poddaje się działaniu gazowego amoniaku w celu neutralizacji nadmiaru kwasu doprowadzanego do układu. Podejmowano również szereg prób wyeliminowania pękania i skurczu spienionego tworzywa mocznikowego przez stosowanie różnych dodatków wprowadzanych do żywicy lub katalizatora, albo jako trzeci strumień bezpośrednio do piany.

I tak według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 979 341 czynnikiem ułatwiającym tworzenie piany oraz podwyższającym jednorodność jej komórek jest dodatek niewielkich ilości chlorku wapniowego oraz bromku sodu. Zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 092 277 sposób otrzymywania pianki mocznikowej o podwyższonej stabilności opiera się na zastosowaniu żywicy mocznikowo-formaldehidowej, modyfikowanej przez reakcję z wodnym roztworem dwualdehydu, najlepiej glioksalu. Celem uzyskania pianki mocznikowej o stabilnych wymiarach opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 069 175 zaleca stosowanie dodatkowego, trzeciego strumienia, stanowiącego zawieszinę włóknistych cząstek w wodnym roztworze mocznika.

Zastosowanie wypełniaczy, np. włókien azbestowych, bazaltowych zaleca również opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 428 334. W polskim opisie patentowym nr 46 347 podano sposób wzmacniania mocznikowych tworzyw piankowych przez dodatek gipsu w ilości do 20% wagowych.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 107 105, tworzywo spienione o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i mniejszej ilości pęknięć uzyskuje się przez zastosowanie żywicy modyfikowanej przy użyciu węglowodanów, takich jak glukoza maltoza itp. Podobne rozwiązanie, polegające na modyfikacji żywicy przy użyciu wieloalkoholi lub węglowodanów zawiera polski opis patentowy nr 47 050.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 267 277 podwyższenie stabilności pianki mocznikowej uzyskuje się przez wprowadzenie do żywicy dodatku borowodorów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, zaś według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1 470 953, przez prowadzenie do katalizatora dodatku organicznych hydroksykwasów. Podobny efekt według opisu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 273 883 zapewnia wprowadzenie do żywicy dodatku p-metoksybenzaldehydu, według opisu patentowego francuskiego nr 1 432 889 alkoholu furfurylowego wraz z glikolem polietylenowym o średniej masie cząsteczkowej 200–600, zaś według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 467 054 dodanie sześciometyloczteroaminy w ilości 2–15% wagowych w stosunku do zawartości suchej substancji w kompozycji.

Opisane wyżej próby udoskonalenia sposobów wytwarzania spienionych tworzyw mocznikowych nie doprowadziły jednak dotychczas do uzyskania w pełni zadowalających rezultatów. Uzyskane tworzywo charakteryzuje się na ogół dość dużym skurczem i wykazuje naprężenia prowadzące do licznych pęknięć w czasie suszenia oraz wysoką emisją formaldehydu do otoczenia. Zarówno modyfikacje aparatury, jak i podejmowane dotychczas próby ulepszania sposobów otrzymywania tworzywa piankowego nie gwarantują uniknięcia powstawania defektów w jego strukturze, wynikających z trudnych do opanowania optymalnych warunków procesu, uzależnionych od zbyt dużej ilości zmiennych, decydujących o jakości wytwarzanego produktu.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania tworzywa piankowego, który wyeliminuje wpływ zakłóceń wynikających z nierównomierności przepływu stosowanych mediów na jakość tworzywa i pozwoli na uzyskanie tworzywa jednorodnego, nie ulegającego naprężeniom i deformacji w czasie suszenia.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że cel ten można osiągnąć na drodze odpowiedniego doboru składu żywicy i katalizatora zapewniających szybkie i dokładne wymieszanie obu strumieni, nawet w przypadku niezbyt dokładnej pracy agregatu.

Istotą wynalazku jest zastosowanie żywicy mocznikowej, modyfikowanej polimerami akryloamidu i tlenku etylenu oraz katalizatora, stanowiącego roztwór wodny środków pianotwórczych i utwardzających, oraz środka zwilżającego w postaci sulfobursztynianu glikolu polietylenowego. Katalizator taki posiada duże powinowactwa do żywicy, zastosowanej w sposób według wynalazku, zawierającej wbudowane fragmenty cząstek o podobnej strukturze. W rezultacie następuje bardzo szybkie wzajemne rozpuszczenie składników obu kompozycji (tj. żywicy i katalizatora), decydujące o jednorodności i stabilności końcowego produktu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że żywicę otrzymaną przez jedno- lub wielostopniową kondensację formaldehydu i mocznika w stosunku molowym 1,0–2,5 : 1,0 w temperaturze 293–373 K, przy pH 4–10 w obecności poliakryloamidu o średniej masie cząsteczkowej 50.000–1000.000, polimerów tlenku etylenu o średniej masie cząsteczkowej 400–1500 oraz środków powierzchniowo czynnych wprowadzonych w ilości 0,5–20% wagowych każdego składnika w stosunku do użytego mocznika miesza się w stosunku wagowym 1,0 : 0,5–2 z wodnym roztworem zawierającym 0,1–2% wagowych utwardzacza, 0,1–3% wagowych środka spieniającego, 0,4–4% wagowych środków modyfikujących oraz 0,1–3% wagowych sulfobursztynianu glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400–1500 przy czym mieszaniną poddaje się żywicę i wodny roztwór w postaci piany, lub też spienia się mieszaninę ciekłych składników, a otrzymane tworzywo suszy się w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej.

Dzięki zastosowaniu wymienionych wyżej składników sposób wytwarzania spienionego tworzywa mocznikowego jest bardzo prosty. Polega on na zmieszaniu żywicy z katalizatorem i spienieniu układu, np. przy pomocy szybkoobrotowego mieszadła lub powietrza.

Można również wprowadzać żywicę do strumienia spienionego katalizatora lub katalizator do żywicy, spienionej przy pomocy powietrza lub odpowiednich czynników porotwórczych, uzyskując w każdym przypadku spienione tworzywo mocznikowe nie wykazujące naprężeń i deformacji. Chociaż optymalny stosunek katalizatora do żywicy wynosi 1 : 1, może on zmieniać się w dość szerokich granicach np. wskutek zakłóceń w przepływie mediów. Zarówno przy stosunku 0,5 : 1,0 jak i 2,0 : 1,0 uzyskuje się spienione tworzywo o udoskonalonych własnościach.

Zastosowanie do produkcji pianek zmodyfikowanej żywicy mocznikowej oraz udoskonalonego katalizatora zawierającego w swoim składzie środki pianotwórcze i utwardzające, dodatki modyfikujące oraz sulfobursztynian glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400–1500, stanowiący środek zwilżający, zmniejszający napięcie powierzchniowe oraz ułatwiający rozpuszczenie modyfikowanej żywicy mocznikowej w błonkach komórek piany, umożliwia otrzymywanie tworzywa o znacznie ulepszonych własnościach w stosunku do tworzyw piankowych wytwarzanych według znanych sposobów. Jest ono znaczenie bardziej jednorodne, a brak naprężeń powoduje znaczne zmniejszenie skurczu, pęknięć i deformacji. Bezpośrednio po zmieszaniu z pianą katalizatora żywica utrzymuje półpłynny charakter przez znacznie dłuższy okres czasu, co umożliwia dokładne wypełnienie wszelkich pustych przestrzeni przeznaczonych do izolacji.

Mechanizm wytwarzania tworzywa piankowego, sposobem według wynalazku, nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. Wysoka reaktywność związków chemicznych, występujących w procesie według wynalazku, stwarza praktycznie nieograniczoną możliwość reakcji. Dotyczy to zarówno samej różnicy mocznikowo-formaldehadowej, polimerów akryloamidu i tlenku etylenu, jak i środków powierzchniowo czynnych oraz utwardzaczy, które związane w sposób trwały, są trudne do usunięcia z utwardzonej pianki na drodze np. ekstrakcji. Szczególną rolę przypisuje się tutaj obecności wielkocząsteczkowych drobin poliakryloamidu. Występujące w łańcuchach tego polimeru wiązania „węgiel–węgiel”, są znacznie bardziej trwałe i chemicznie bardziej stabilne od związków metylenowych $\text{-NH-CH}_2\text{-NH-}$ i metylenoeterowych $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ występujących w konwencjonalnych piankach mocznikowych. Grupy amidowe tego polimeru są wysoce reaktywne, dzięki czemu reagują z formaldehydem w sposób analogiczny do mocznika. Stwarza to możliwość przestrzennego usztywnienia otrzymanego tworzywa piankowego. Pozostałe wolne grupy aminowe są absorberami formaldehydu, emitowanego z tworzywa wskutek dalszych reakcji polikondensacji, występujących w trakcie jego użytkowania. Zakłada się, że podstawowy szkielet nośny

tworzywa piankowego wytwarzanego sposobem według wynalazku, utworzony zostaje przez usieciowanie cząsteczki poliakryloamidu połączone za pomocą wiązań metylenowych i metylenoeterowych z cząsteczkami polimerów metylolomocznika i polimerów tlenku etylenu. Utworzony w ten sposób przysrzennie usieciowany kopolimer zachowuje w swej strukturze niewielkie cząsteczki środków pomocniczych, na zasadzie analogicznej do zmniejszania tworzyw sztucznych, choć nie wyklucza się możliwości ich reakcji z podstawową strukturą kopolimeru.

Przykład I. Do strumienia piany utworzonej przez spienienie roztworu katalizatora, zawierającego 1,5% H_2SO_4 , 0,5% wagowych kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 3% wagowych sulfobursztynianu glikolu polietylenowego 400 i 0,5% wagowych poliakryloamidu wtryskiwano strumień żywicy, otrzymany przez trójstopniową kondensację formaldehydu i mocznika w obecności 0,5% wagowych poliakryloamidu o średniej masie cząsteczkowej 1000 000, 0,5% wagowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1500 oraz 1% wagowy sulfonowanych alkoholi tłuszczowych. Uzyskano jednorodną stabilną pianę o gęstości zależnej od stosunku katalizatora do żywicy, który zmieniano w zakresie 0,5 : 1,0 do 2,0 : 1,0 części wagowych. Wytworzona piana posiada dobrą rozlewność i dokładnie wypełnia formy. Wiąże w czasie kilku minut i wysycha w ciągu 24 godzin bez skurczu i pęknięć. Zapach formaldehydu w czasie tych operacji był słabo wyczuwalny. Gęstość objętościowa wysuszonego tworzywa wynosiła 40 g/dm^3 przy stosunku katalizatora do żywicy równym 0,5 : 1 i 25 g/dm^3 przy stosunku 2 : 1. W obu przypadkach utworzone kształtki tworzywa wykazują dużą elastyczność.

Przykład II. Pianę katalizatora, stanowiącego roztwór wodny, zawierający 5% wagowych kwasu maleinowego, 0,5% wagowych kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 3% wagowe sulfobursztynianu glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1500 i 1% wagowy rezorcyny mieszało w stosunku wagowym 2 : 1 z pianą modyfikowanej żywicy mocznikowo-formaldehydowej, zawierającej w stosunku do mocznika 5% wagowych poliakryloamidu o średnim ciężarze cząsteczkowym 74000, 5% wagowych glikolu polietylenowego 400 i 1% wagowy sulfobursztynianu N-5. Uzyskane po związaniu i wysuszeniu kształtki tworzywa charakteryzują się wysoką jednorodnością i elastycznością, brakiem odkształceń oraz brakiem zapachu formaldehydu. Przeciętna gęstość objętościowa uzyskanych kształtek wynosiła $10\text{--}15 \text{ g/dm}^3$.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie II, spienieniu poddano katalizator zawierający 2,0% wagowe H_3PO_4 , 0,5% wagowych kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 2% wagowe sulfobursztynianu glikolu polietylenowego 400 oraz 1% wagowy mocznika, a do strumienia wytworzonej piany wtryskiwano żywicę o składzie podanym w przykładzie II. Uzyskano kształtki nie wykazujące deformacji, o wysokiej elastyczności i słabo wyczuwalnym zapachu formaldehydu. Gęstość objętościowa wysuszonego tworzywa piankowego uzależniona była od stosunku wagowego roztworu katalizatora do roztworu żywicy i wynosiła 75 g/dm^3 przy stosunku wagowym 0,5 : 1, 45 g/dm^3 przy stosunku wagowym 1 : 1 i 15 g/dm^3 przy stosunku wagowym 2 : 1. Analogicznie wykonane doświadczenie, w którym roztwór katalizatora nie zawierał sulfobursztynianu glikolu polietylenowego, zaś roztwór żywicy pozbawiono dodatku poliakryloamidu, prowadziło do uzyskania kruchych, niejednorodnych kształtek, charakteryzujących się wysoką emisją formaldehydu.

Przykład IV. Katalizator zawierający 2% wagowe H_3PO_4 , 0,5% wagowych kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 3% wagowe sulfobursztynianu glikolu polietylenowego 1500 i 4% wagowe mocznika spieniono za pomocą szybko obrotowego mieszadła, a do utworzonej piany wprowadzono różne ilości żywicy mocznikowo-formaldehydowej, zawierającej 0,5% wagowych poliakryloamidu o średnim ciężarze cząsteczkowym 50 000, 0,5% wagowych glikolu polietylenowego 400 i 1% wagowy dodecylobenzenosulfonianu sodu w stosunku do wprowadzonego do reakcji mocznika. Produkt wprowadzono do form i pozostawiono na 24 godziny w celu wysuszenia. Uzyskano jednorodne kształtki tworzywa, pozbawione pęcherzy i pęknięć o gęstości objętościowej 30 do 120 g/dm^3 — zależnie od przyjętej proporcji reagentów, którą zmieniano w zakresie 0,5–2,0 : 1,0.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania spienionych tworzyw mocznikowych polegający na spienieniu żywicy mocznikowej w obecności środków spieniających, modyfikujących i utwardzających **znamienny**

tym, że żywicę otrzymaną przez jedno- lub wielostopniową kondensację formaldehydu i mocznika w stosunku molowym 1,0–2,5 : 1,0 w temperaturze 293–373 K, przy $\text{pH} = 4\text{--}10$ w obecności poliakryloamidu o średniej masie cząsteczkowej 50 000–100 000, polimerów tlenku etylenu o średniej masie cząsteczkowej 400–1500 oraz środków powierzchniowoczących, wprowadzonych w ilości 0,5–20% wagowych każdego składnika w stosunku do użytego mocznika miesza się w stosunku wagowym 1,0 : 0,5–2,0 z wodnym roztworem zawierającym 0,1–2% wagowych utwardzacza, 0,1–3% wagowych środka spieniającego, 0,1–4% wagowych środków modyfikujących oraz 0,1–3% wagowych sulfobursztynianu glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400–1500, przy czym mieszaniu poddaje się żywicę: wodny roztwór w postaci piany, lub też spienia się mieszaninę ciekłych składników, a otrzymane tworzywo suszy się w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako utwardzacze stosuje się kwas fosfortowy, kwas siarkowy, kwas szczawiowy, lub kwas maleinowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki spieniające stosuje się kwas dodecylobenzenosulfonowy lub sulfonowane alkohole tłuszczowe.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki modyfikujące stosuje się mocznik, poliakryloamid lub rezorcynę.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki powierzchniowoczące stosuje się sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego.