



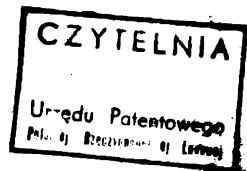
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.07.77 (P. 199903)

Pierwszeństwo: 30.07.76 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano 01.10.1979



Int. Cl.² C08G 18/54

Twórcy wynalazku: Gerhard Stern, Karlheinz Wegleitner

Uprawniony z patentu: Chemie Linz Aktiengesellschaft, Linz (Austria)

Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ognioochronnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ognioochronnych na drodze kondensacji wodnych roztworów prekondensatów aminoplastowych z izocyjanianami organicznymi za pomocą tak zwanych kwaśnych katalizatorów w ekonomicznym i łatwym, to znaczy jednoetapowym postępowaniu, przy czym zwykle praktykowane dotwardzanie produktu końcowego staje się zbędne.

Sposoby wytwarzania kondensatów aminoplastowo-izocyjanianowych w celu wspólnego złączenia dobrych właściwości obu typów tworzyw sztucznych, mianowicie aminoplastów i tworzyw poliuretanowych, są znane.

I tak np. według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3632531 poliuretanowe tworzywa piankowe z poliizocyjanianów organicznych kondensuje się z tak zwanymi żywicami metylolowymi, to jest prekondensatami aminoplastowymi wobec katalitycznego działania organicznych soli cyny i drugorzędowych lub trzeciorzędowych amin. Niedogodność polega na tym, że zawartość wody układu reakcyjnego w tym i innych dotychczas znanych podobnych sposobach powinna być znacznie mniejsza od 10%, co oznacza, że roztwory prekondensatów aminoplastowych, zawierające znaczne ilości wody po ich wytworzeniu w skali technicznej, muszą być najpierw odparowywane, nim zostaną wprowadzone do reakcji. Nadto w celu osiągnięcia optymalnej ognioodporności i potrzebnej wytrzy-

2

małości mechanicznej jest niezbędne dotwardzanie.

Dla poliuretanów natomiast kwaśne związki uchodzą za opóźniacze kondensacji (porównaj np. Kunststoff-Handbuch, wydany przez Carl Hanser Verlag, tom X, 1966, strona 151).

Nadto z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 1918181 jest znane wytwarzanie tworzyw piankowych z żywicy mocznikowo lub melaminowoformaldehydowych, a przede wszystkim z żywicy fenolowoformaldehydowych, na drodze reakcji z izocyjanianami w dwóch etapach, przy czym najpierw w obecności kwaśnych katalizatorów i w obecności porofora, takiego jak fluorowane węglowodory, otrzymuje się żywicę formaldehydową, po czym dopiero dodaje się następnie izocyjanian. Ponieważ w środowisku kwaśnym żywice mocznikowo-, melaminowo- lub fenolowoformaldehydowe, jak wiadomo, szybko przekondensowują, to w przypadku takich sposobów dla reakcji z izocyjanianami są do dyspozycji tylko bardzo nikłe ilości grup -OH, toteż równomierne rozproszenie elementów żywicy formaldehydowej i poliuretanu w kondensacie nie daje się już osiągnąć.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że na podstawie aminoplastów i poliizocyjanianów jest możliwe wytwarzanie tworzyw piankowych, które oprócz CO₂ dostarczanego z reakcji poliizocyjanianu z wodą nie wymagają żadnych dalszych poroforów, jeśli składniki aminoplastowe stosuje się w postaci wodnego roztworu, ilość poliizocyjanianu dobierze się

tak, aby zachodziła reakcja zarówno z grupami metylolowymi prekondensatu jak i z wodą, i jeśli ponadto do poliizocyjanianu dodaje się kwaśny katalizator osobno od prekondensatu aminoplastowego. Odparowanie wody ze składnika aminoplastowego nie jest przy tym potrzebne. Szczególnie zaskakujące jest to, że kwaśne utwardzanie przebiega w pełni zadowalająco nawet wówczas, gdy mieszanina reakcyjna zawiera poliole, ponieważ, jak wyżej wspomniano, panował dotychczas pogląd, iż kwaśne utwardzanie w układzie poliizocyjanian-poliol opóźniają tworzenie poliuretanu.

Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ognioochronnych, na drodze kondensacji żywicznych aminoplastów z co najmniej dwufunkcyjnymi izocyjanianami organicznymi i ewentualnie poliolami, polega według wynalazku na tym, że wodne roztwory prekondensatów mocznika i/lub melaminy z formaldehydem o zawartości 0,5—20 części wagowych prekondensatu na 1 część wagową kondensuje się w temperaturze 20—100°C w obecności katalizatorów z poliizocyjanianem i ewentualnie z poliolem, przy czym kwaśny katalizator w ilości 1 części wagowej na co najmniej 20 części wagowych prekondensatu lecz osobno od prekondensatu dodaje się do poliizocyjanianu lub do jego mieszanin z prekondensatem i/lub poliolem.

Pod określeniem prekondensatów aminoplastowych, stosowanych w sposobie według wynalazku, należy rozumieć każde z rozpuszczalnych w wodzie związków N-metylolowych, znanych jako produkty wyjściowe żywic mocznikowo- i/lub melaminowo-formaldehydowych i dostępnych na rynku handlowym pod licznymi nazwami firmowymi. W przypadku prekondensatów, stosowanych w sposobie według wynalazku, chodzi o takie, które albo rozpuszczają się nieograniczenie w wodzie albo są przynajmniej rozpuszczalne w ilości wody, zdefiniowanej w sposobie według wynalazku, to znaczy, chodzi o stosunkowo niskocząsteczkowe kondensaty, zawierające wolne grupy metylolowe (hydroksymetylowe), np. otrzymywane podczas kondensacji wobec odczynu o wartości pH odpowiadającej odczynowi od obojętnego do słabo zasadowego.

Typowe przykłady przedstawia np. Houben-Weyl w publikacji pt.: *Methoden der organischen Chemie*, wydanej przez Georg Thieme-Verlag, tom 14, strona 348 i następne (mocznik) oraz strona 365 i następne (melamina). Co się tyczy ilości grup metylolowych, to składniki aminoplastowe powinny zawierać co najmniej jedną grupę $-CH_2OH$ w cząsteczce, a zwłaszcza przeciętnie dwie grupy $-CH_2OH$ w cząsteczce. Odnosnie stosunku molowego substancja aminoplastotwórcza: formaldehyd należy wymagać, aby w przypadku stosowania mocznika stosunek ten był celowo większy od 1, a w przypadku stosowania melaminy — większy od 2. W każdym razie duży nadmiar formaldehydu byłby niekorzystny, gdyż we wszystkich grupach $-NH$ mogłyby atomy wodoru zostać wymienione na grupy $-CH_2OH$. Zresztą, np. w publikacji pt.: *Kunststoff-Handbuch*, wydanej przez Carl Hanser-Verlag, tom X, strona 151 i następne, zwracano uwagę na liczne warianty wytwarzania tych prekondensatów,

zwłaszcza na możliwości zmian względem nastawienia wartości pH. W ramach opisanych sposobów wytwarzania można przeto nastawianie wartości pH zmieniać w stosunkowo rozległym zakresie. Stosunek molowy w myśl powyższych wyjaśnień także nie ma znaczenia rozstrzygającego, co oznacza, że w sposobie według wynalazku można stosować wszystkie w handlu dostępne prekondensaty otrzymane z formaldehydu i z mocznika lub melaminy. Im lżejsze ma być wytwarzane tworzywo piankowe, tym niższy stopień kondensacji powinien mieć stosowany prekondensat. Zawartość wody w roztworze prekondensatu jest o tyle ważna, że ma ona po pierwsze wystarczyć w celu utworzenia z odpowiednimi ilościami izocyjanianu tak dużych ilości CO_2 , by wystąpił dostateczny chemiczny skutek porotwórczy, a po drugie zawartość wody nie może być za wysoka, by utworzona pianka nie opadła. Na ogół można stosować roztwory aminoplastów o zawartości 0,5—20 części wagowych prekondensatu aminoplastowego na 1 część wagową wody, to znaczy można bez żadnych zabiegów dodatkowych stosować roztwory prekondensatów, dostępne w handlu.

W przeciwieństwie zatem do dotychczasowego stanu techniki jest zupełnie zbędne przed zastosowaniem tych roztworów ich odparowywanie w celu zmniejszenia zawartości wody.

Do organicznych izocyjanianów, poddawanych reakcji z prekondensatami aminoplastowymi zaliczają się ze względu na ich znaną wielką reaktywność zasadniczo wszystkie, z literatury znane izocyjaniany, a szczególnie te, które już zostały opisane jako składniki tworzyw piankowych. Związki tego rodzaju przedstawiono np. w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2906717, oraz jeszcze szczegółowiej w opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec nr 2421986. Jak wykazały badania wstępne, nadawałyby się zasadniczo we wszystkie związki do zastosowania w sposobie według wynalazku. Ze względu na opłacalność i dostępność w skali wielkoprzemysłowej korzystnymi są takie izocyjaniany, jak dwuizocyjanian 2,4- i 2,6-toluilenu (o skrócie TDI), a zwłaszcza ewentualnie surowy 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylometanu (o skrócie MDI) i poliizocyjanian polimetylenopolifenilenowy (o skrócie PAPI). Produkty te są w rozmaitych informacjach handlowych charakteryzowane zawartością grup $-NCO$, lepkością itd. Jeśli istnieje możliwość występowania izomeru, jak w przypadku dwuizocyjanianu toluilenu, to przeważnie jest podany stosunek izomerów.

Te wyszczególnienia są wystarczające dla fachowca do stosowania tych związków w sposobie według wynalazku. Istotnym dla przeprowadzalności sposobu według wynalazku jest ponadto stosunek wagowy prekondensatu aminoplastowego do izocyjanianu, przy czym stosunek ten musi być dobrany tak, by pod wpływem działania katalizatora przebiegała po pierwsze optymalna kondensacja między reagentami, i aby po drugie zachodziła optymalnie także reakcja tworzenia porów, to jest reakcja izocyjanianu z wodą obecną w roztworze prekondensatu aminoplastowego z wywią-

zywaniem ilości CO_2 , wystarczających do zadawalającego tworzenia pianki.

Stwierdzono, że w przypadku stosunku 0,20—15 części wagowych, korzystanie 1—13 części wagowych, prekonsensatu aminoplastowego na 1 część wagową izocyjanianu najłatwiej osiąga się cel wynalazku.

Do kwaśnych katalizatorów zaliczają się zwłaszcza kwasy mineralne, takie jak kwas solny, siarkowy i fosforowy, średniomocne i mocne kwasy organiczne, takie jak kwas p-toluenosulfonowy, mrówkowy, szczawiowy oraz sole wielozasadowych kwasów nieorganicznych i organicznych, takie jak fosforan jednoamonowy lub jednosodowa sól kwasu cytrynowego, nadto tak zwane utwardzacze utajone, jak chlorek amonowy, a również kwasy Lewis'a, takie jak trójfluorek boru.

Ponadto stosuje się oczywiście wszystkie te związki, które po dodaniu do zawierającej wodę mieszaniny reakcyjnej tworzą kwasy, np. związki fosforo-chlorowcowe (PCl_3 , POCl_3 itd.), chlorek tionylu, chlorki kwasowe organicznych kwasów karboksylowych, takie jak chlorek benzoilu, kwasy sulfonowe, oraz bezwodniki kwasów nieorganicznych lub organicznych i oczywiście mieszaniny omówionych związków. Szczególnie odpowiednie przede wszystkim ze względu na łatwość manipulowania nimi lub ich reaktywność są kwas fosforowy, chlorek amonowy i trójchlorek fosforu. Stosuje się je w ilości 0,01—2 części wagowych, korzystnie 0,05—1 części wagowych, na 1 części izocyjanianu.

W celu wytworzenia tworzywa piankowego sposobem według wynalazku wystarczą trzy składniki: izocyjanian, wodny roztwór prekonsensatu aminoplastowego i kwaśny katalizator. W wielu przypadkach dodatek polioliu, znanych w chemii poliuretanów, takich jak poliestro- lub polieteropolioli, jako dalszego reagenta w celu polepszenia mechanicznych właściwości produktu końcowego okazał się bardzo cenny i skuteczny, aczkolwiek, jak wyżej wspomniano, należałoby oczekiwać, że stosowanie w sposobie według wynalazku kwaśnych utwardzaczy powinno hamować kondensację między składnikami izocyjanianowymi i polioliowymi. Stosunek wagowy polioli: izocyjanian może przy tym wynosić do 20 części wagowych polioliu na 1 część wagową izocyjanianu, korzystnie 1—15 części wagowych polioliu i na 1 część wagową izocyjanianu. Dodatkami, jakie zwykle praktykuje się podczas wytwarzania tworzyw piankowych, są stabilizatory pianki, regulatory komórek, zagęstniki, zmiękczacze, pigmenty, napelniacze itd. i ewentualnie porofory fizyczne. Również można współstosować mieszające się z wodą rozpuszczalniki organiczne, takie jak aceton, dwumetyloformamid lub podobne.

Wytwarzanie tworzyw piankowych sposobem według wynalazku następuje przez zwykłe zmieszanie składników, korzystnie w temperaturze 20—70°C, przy czym dodanie kwaśnego utwardzacza, jak wyżej wyjaśniono, musi nastąpić oddzielnie od prekonsensatu aminoplastowego. Abstrahując od tego przymusowego warunku jest również ważne, czy najpierw miesza się roztwór amino-

plastu z poliizocyjanianem i następnie dodaje się kwaśny utwardzacz, czy też kwaśny utwardzacz razem z poliizocyjanianem dodaje się do prekonsensatu aminoplastowego, przy czym zależnie od oczekiwanej jakości i rodzaju danych aparaturowych wytwarzania tworzywa piankowego są możliwe rozmaite warianty.

W przypadku wkomensowywania polioliu w układ reakcyjny, zdefiniowany w sposobie według wynalazku, można działając kwaśnym utwardzaczem wstępnie zmieszać składniki izocyjanianowe z polioliem i dopiero wówczas dodać roztwór prekonsensatu aminoplastowego. Również możliwe jest zmieszanie polioliu z prekonsensatem aminoplastowym i dodanie tej mieszaniny do poliizocyjanianu, zawierającego już kwaśny utwardzacz. W zakresie sposobu według wynalazku mieści się również stosowanie jako substratu prepolimerów izocyjaniano- polioliowych, takich jak opisane np. w podręczniku pt.: *Kunststoff-handbuch*, tom VII — *Polyurethane*, 1966, strona 113. Wytwarzanie tworzyw piankowych sposobem według wynalazku następuje za pomocą maszyn praktykowanych w przemyśle tworzyw piankowych, np. za pomocą maszyn do wytwarzania dwuskładnikowych, uretanowych tworzyw piankowych itd. w skali wielkoprzemysłowej.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Roztwór (o stosunku molowym melamina : formaldehyd = 1 : 2), zawierający 1,6 części wagowych prekonsensatu melaminowoformaldehydowego na 1 część wody, miesza się z dwuizocyjanotodwufenylometanem (o zawartości 30% grup izocyjanianowych) a następnie mieszając rozprowadza się katalizator (chlorek amonowy). Tę mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 78°C i stosując mieszadło mechaniczne doprowadza do spienienia.

Na 1 część wagową izocyjanianu stosuje się przy tym 6 części wagowych prekonsensatu aminoplastowego, w przeliczeniu na produkt bezwodny, i 0,03 części wagowych katalizatora.

Przebieg reakcji spienienia:

czas zadziałania:	2,5 minuty
czas rośnięcia:	10 minut
czas zaniku kleistości:	około 12 minut
ciężar nasypowy:	110 kg/m ³ .

Przykład II. Roztwór (o stosunku molowym melamina : formaldehyd = 1 : 2), zawierający 1,6 części wagowych prekonsensatu melaminowoformaldehydowego na 1 część wody, miesza się z polieteropolioliem (o liczbie hydroksylowej 420) i dwuizocyjanotodwufenylometanem (o zawartości 30% grup CNO) a następnie mieszając rozprowadza się katalizator (kwas fosforowy), oraz ogrzewa się mieszaninę w temperaturze 40°C. Spienianie zachodzi również wobec stosowania mieszadła mechanicznego. Na 1 część wagową izocyjanianu stosuje się 13 części wagowych prekonsensatu aminoplastowego, w przeliczeniu na produkt bezwodny, 1,5 części wagowych polioliu i 0,5 części wagowych katalizatora.

Przebieg reakcji spienienia:

czas zadziałania:	3 minuty
-------------------	----------

czas rośnięcia: 15 minut
ciężar nasypowy 120 kg/m³.

W analogiczny sposób, lecz zmieniając stosunki ilościowe poszczególnych składników, zwłaszcza stosunek prekondensat aminoplastowy: izocyjanian wewnątrz zastrzeżonego zakresu, otrzymuje się przy czasie zadziałania równym 1—2 minut i przy czasie rośnięcia równym 5—10 minut produkty końcowe o ciężarze nasypowym do poniżej około 25 kg/m³.

Przykład III. Dwuizocyjanian toluilenu (o zawartości 45% grup -CNO) i polieteropoliol (o liczbie hydroksylowej 420) miesza się mechanicznie w ciągu 30 sekund w temperaturze 40°C, po czym dodaje się prekondensat melaminowoformaldehydowy według przykładu I i II a następnie katalizator (kwas fosforowy) i spienia całość. Na 1 część wagową izocyjanianu stosuje się 5,6 części wagowych prekondensatu aminoplastowego, w przeliczeniu na produkt bezwodny, i 1,5 części wagowych polioliu oraz 0,15 części wagowych katalizatora.

Przebieg reakcji spieniania:

czas zadziałania: 0,5 minuty

czas rośnięcia: 5 minut

ciężar zasypowy: 42 kg/m³.

Przykład IV. Wodny roztwór produktu kondensacji mocznik — formaldehyd, zawierający 3 części wagowe produktu kondensacji na 1 część wagową wody, i wodny roztwór produktu kondensacji melamina — formaldehyd (o nazwie handlowej Madurit R — produkt firmy Carsella), zawierający 1,5 części wagowych produktu kondensacji na 1 część wagową wody, miesza się z polieteropoliolem (o liczbie hydroksylowej 420) oraz z niewielkimi ilościami emulgatora i śladowymi ilościami wody. Do omówionej wyżej mieszaniny dodaje się następnie mieszaninę dwuizocyjanu dwufenylometanu (o zawartości 30% grup -CNO) z 0,05 częściami wagowymi PCl₃ w przeliczeniu na 1 część wagową izocyjanianu, i intensywnie miesza się w naczyniu laboratoryjnym. Na 1 część wagową izocyjanianu stosuje się 1,21 części wagowych prekondensatu mocznikowoformaldehydowego i 0,32 części wagowe prekondensatu melaminowoformaldehydowego w przeliczeniu na bezwodny produkt, 0,5 części polioliu, nadto 0,05 części wagowych katalizatora, 0,2 części wagowe dodatkowej wody i 0,01 części wagowych emulgatora.

Przebieg reakcji spieniania:

czas zadziałania: 3 minuty

czas rośnięcia: 7 minut

ciężar nasypowy: 22 kg/m³.

Czasy zaniku kleistości w przykładach II, III i IV były, podobnie jak w przykładzie I, tego samego rzędu wielkości co czasy rośnięcia.

Wszystkie produkty piankowe okazały się samogasnące. Rezultaty uzyskane laboratoryjnie można po odpowiednich próbach wstępnych łatwo przenieść na spieniarki o znanych konstrukcjach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ognioochronnych, na drodze kondensacji żywicznych aminoplastów z co najmniej dwufunkcyjnymi izocyjanianami organicznymi i ewentualnie z poliolami, **znamienny tym**, że wodne roztwory prekondensatów mocznika i/lub melaminy z formaldehydem o zawartości 0,5—20 części wagowych prekondensatu na 1 część wagową wody kondensuje się w temperaturze 20—100°C w obecności kwaśnych katalizatorów z poliizocyjanianem i ewentualnie z poliolem, przy czym kwaśny katalizator w ilości 1 części wagowej na co najmniej 20 części wagowych prekondensatu, lecz osobno od prekondensatu dodaje się do poliizocyjanianu lub jego mieszanin z prekondensatem i/lub poliolem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako izocyjanian stosuje się dwuizocyjanian toluilenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako izocyjanian stosuje się dwuizocyjanian dwufenylometanu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się stosunek prekondensat : poliizocyjanian równy od 0,20 do 15, korzystnie od 1 do 13.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśny katalizator stosuje się kwas fosforowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśny katalizator stosuje się tróchlorrek fosforu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśny katalizator stosuje się chlorek amonowy.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 część wagową izocyjanianu stosuje się 0,01—2 części wagowych, korzystnie 0,05—1 części wagowych katalizatora.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się polirole w stosunku wagowym polirol : izocyjanian równym od 0 do 20, korzystnie od 1 do 15.