



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199532
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/54

(22) Přihlášeno 20 06 78
(21) (PV 4063-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 07 77
(P 27 32 105.7)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72)

Autor vynálezu

GOLSER LEOPOLD dr. dipl.-ing., LEONDING (Rakousko)

(73)

Majitel patentu

CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT, LINEC (Rakousko)

(54) Způsob výroby pěnových plastických hmot se zlepšeným chováním při hoření

1

Tento vynález se týká způsobu výroby pěnových plastických hmot se zlepšeným chováním při hoření kondenzací vodných roztoků aminoplastových předkondenzátů s alespoň bifunkčními organickými isokyanáty; vyrobené pěnové plastické hmoty mají vysokou mechanickou pevnost.

Je známa výroba polyuretanových pěnových hmot z organických polyisokyanátů a tak zvaných methylových pryskyřic jakožto složky s hydroxylovými skupinami. Tak se například vychází podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 1 918 181 při reakci s organickými isokyanáty z močovinoformaldehydových nebo z melaminoformaldehydových pryskyřic, které se vyrábějí v přítomnosti většího množství kyselých katalyzátorů a nadouvadla, jako jsou fluorované uhlovodíky. Tyto pryskyřice mají již poměrně vysoký kondenzační stupeň, popřípadě mohou být také dokonale zpolymerovány, jak vyplývá z vysokých reakčních teplot, takže pro reakci s isokyanáty zůstává k dispozici již jen málo hydroxylových skupin a není již možno dosáhnout rovnoměrného rozdělení formaldehydové pryskyřice a polyuretanových segmentů v kondenzátu. Za nedostatek tohoto způsobu se také považuje nutnost použít zvláštního nadouvadla.

S překvapením se nyní zjistilo, že se mo-

2

hou vyrábět obtížně hořlavé pěnové hmoty s velmi dobrou mechanickou pevností z aminoplastových předkondenzátů reakcí s polyisokyanáty, jestliže se při výrobě používají aminoplastových předkondenzátů dodrží zcela určité podmínky a použije se kyselých vytvrzovacích katalyzátorů a katalyzátorů urychlujících reakci isokyanátů s vodou a s hydroxylovými skupinami, přičemž se kyselý vytvrzovací katalyzátor přidává do isokyanátu odděleně od aminoplastového předkondenzátu, popřípadě odděleně od předstupně aminoplastového předkondenzátu, přičemž isokyanát již obsahuje urychlovač reakce a zesítní isokyanátu a vytvrzení aminoplastové pryskyřice probíhají prakticky současně.

Tento vynález se tedy týká způsobu výroby pěnových plastických hmot se zlepšeným chováním při hoření a se zvýšenou mechanickou pevností kondenzací aminoplastových předkondenzátů obsahujících vodu nebo předstupňů těchto aminoplastových předkondenzátů s alespoň bifunkčními organickými isokyanáty, který je vyznačen tím, že se používá jako výchozí látky vodného roztoku aminoplastového předkondenzátu, popřípadě jeho předstupňů, které se získají reakcí formaldehydu se složkou vytvářející aminoplast v molárním poměru 1,80 až 4,5 : 1

při zvýšené teplotě, maximálně při teplotě varu roztoku a při hodnotě pH 4 až 9,5, následným chlazením, nastavením hodnoty pH na 7,0 až 8,0 a rozpuštěním močoviny za nastavení molárního poměru formaldehydu ke složce vytvářející aminoplast na 1,0 až 2,1 : 1, a tento vodný roztok takto získaný se současně, avšak odděleně od kyselého vytvřovacího katalyzátoru přidává do alespoň bifunkčního isokyanátu, do kterého se předem přidal amin a popřípadě organická sloučenina kovu ke katalýze reakce isokyanátu s vodou a s hydroxylovými skupinami organické sloučeniny obsažené v reakční směsi, přičemž hmotnostní poměr vody k organickému isokyanátu je 0,05 až 4,0 : 1 a kyselý katalyzátor se přidává v množství 0,5 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na zpěňovatelnou směs.

Jakožto obzvláště výhodná se zřetelem na vlastnosti pěnové hmoty se jeví reakce za horka formaldehydu a složky vytvářející aminoplast v poměru 2,6 až 3,9 : 1, zatímco v druhém stupni, tedy při přidání močoviny po ochlazení, se jeví jako výhodný poměr formaldehydu k močovíně 1,3 až 1,8 : 1.

Jakožto složek vytvářejících aminoplast se s výhodou používá močoviny a melaminu. Místo melaminu přicházejí v úvahu například uváděné látky, jako je guanidin a jeho soli, nebo dikyandiamid, jakož také směsi těchto sloučenin, alkyldiamino-sym-triaziny, popřípadě aryldiamino-sym-triaziny, jako je acetoguanamin nebo benzoguanamin. Jejich případné použití závisí především na jejich dostupnosti, popřípadě na jejich výrobní ceně, nikoliv však na jejich vhodnosti z chemického hlediska.

Při kondenzaci za horka je také možné vycházet ze směsi močoviny a melaminu. Účelným oborem molárního poměru močoviny a melaminu pro kondenzaci za horka je 30 až 0,25, s výhodou 20 až 1,5 : 1. Obecně je možno říci, že vyšší obsah melaminu ve vodných roztocích předkondenzátu, použitých pro výrobu pěnových hmot, příznivě ovlivňuje jak chování při hoření, tak mechanické vlastnosti pěnových hmot.

Co se týká výhodných hodnot pH pro kondenzaci za horka, může vést zvláště nedodržení uvedených hodnot k nežádoucímu zvýšení viskozity roztoku předkondenzátu a může tak vést ke zhoršení mísitelnosti pro zpěnění nutných kapalných složek, což vede ke zhoršení vlastností pěnové hmoty. Tak se může nepříznivě ovlivnit doba zpěnění a vytvření a tím také doba prodlevy ve formě a může se nežádoucí měrou zvýšit prostorová hmotnost pěnové hmoty. Jestliže se jako složky vytvářející aminoplast použije výhradně močoviny, vede nastavení hodnoty pH na 5 až 6 k optimálním výsledkům. Jestliže se však jako složky vytvářející aminoplast při kondenzaci za horka použije melaminu, pracuje se při hodnotách pH 4,5 až 9,5, s výhodou při hodnotách pH blízkých alkalické oblasti, tedy při hodnotě pH 8 až 9,5, aby k re-

akci s formaldehydem nedocházelo příliš rychle. Jestliže se jako složky vytvářející aminoplast použije směs močoviny a melaminu, pak se pro předkondenzaci za horka vždy optimální obor hodnot pH se stoupajícím obsahem močoviny postupně snižuje, až se nakonec dosahuje oboru hodnot pH příznivých pro močovinu jako čistou složku pro aminoplast, přičemž tato optimální hodnota je 5 až 6. Při převažujícím podílu melaminu je hodnota pH s výhodou 7 až 8,5, zatímco se kondenzace při převažujícím podílu močoviny s výhodou provádí při hodnotě pH 5 až 7,5. V druhém stupni pH se hodnota pH s výhodou nastavuje na 7 až 7,6.

Doba pro předkondenzaci za horka, popřípadě reakční teplota se podle zkušenosti nastaví tak, aby kondenzace dospěla tak daleko, že při skladování roztoku předkondenzátu nedochází k žádnému srážení například methylolových sloučenin, a aby nepostoupila tak daleko, že by viskozita byla již příliš vysoká. Účelně se pracuje při teplotě 70 °C až při teplotě varu. Z ekonomických důvodů se dává přednost práci při teplotě zpětného toku, přičemž je pak reakční doba 15 až 200 minut.

Reakce formaldehydu s močovinou a/nebo s melaminem se provádí za reakčních podmínek, jako hodnoty pH, teploty atd. na jednomocné a několikamocné methylolové sloučeniny, které navzájem za vyloučení vody částečně dále reagují a přitom vytvářejí také methylenové a oxymethylenové můstky, přičemž jsou alespoň dvě methylolové sloučeniny navzájem vázány. Více než polovina použitého formaldehydu by měla v prvním stupni, to znamená při reakci za horka, být ve formě methylolových skupin. Podíl formaldehydu, který vytváří methylenové skupiny, je obecně výrazně pod 25 %. Koncentrace oxymethylenových skupin je menší a pohybuje se kolem asi 15 %, vztaženo na použitý formaldehyd. Jestliže se do těchto roztoků podle vynálezu po neutralizaci a následném ochlazení vodného kondenzátu přidá močovina až do poměru formaldehydu a složky vytvářející aminoplast podle vynálezu, vytvářejí se mezi obsaženým formaldehydem a přidávanou močovinou prakticky jen methylolové skupiny.

Co se týká organických isokyanátů, které mají reagovat s aminoplastovými předkondenzáty, používá se pro takové reakce obchodně dostupných isokyanátů, jako je 4,4'-difenylmethandiisokyanát, 2,6-toluyldiisokyanát, a podobných isokyanátů, jejichž vlastnosti jsou ve firemní literatuře dostatečně charakterizovány.

Obsah vody v roztocích aminoplastových předkondenzátů je nejvýhodněji 13 až 40 % hmotnostních, čímž se dosahuje dostatečného nadouvání za vytváření oxidu uhličitého v důsledku reakce s podílem isokyanátu.

Poměr podílu isokyanátu k vypočtené suchině roztoku aminoplastového předkondenzátu je 12 až 330, s výhodou 17 až 50 %

hmotnostních. Přísadou polyolů do zpěňovatelné směsi je možno i při příliš vysokém obsahu vody směsi připravovat ještě použitelné pěnové hmoty. Jestliže se dodrží podmínky způsobu podle vynálezu, je taková přísada zcela zbytečná.

Jakožto kyselých katalyzátorů se používá o sobě známých kyselých katalyzátorů, jako jsou minerální kyseliny, jako fosforečná kyselina, chloridy kyselin, jako benzoylchlorid, sulfochloridy atd., přičemž také takových sloučenin, které se vodou hydrolyzují na silné kyseliny. Jakožto zásadité katalyzátory se při způsobu podle vynálezu osvědčují rovněž o sobě známé katalyzátory, totiž terciární organické aminy ve stejné koncentraci.

Následující příklady způsob podle vynálezu blíže objasňují. Postupů lze po odpovídajících předběžných zkouškách použít na zpěňovacích strojích běžné konstrukce.

Příklad 1

Do 5400 g formalinu (36%) se při teplotě asi 40 °C rozpustí za míchání v 1 243,7 g močoviny, pak se hodnota pH upraví na 5,0 a udržuje se na této hodnotě. Roztok se v průběhu 40 minut zahřeje na teplotu zpětného toku a 80 minut se udržuje na této teplotě. Po zvýšení hodnoty pH na 7,50 se za sníženého tlaku oddestiluje tolik vody, aby se dosáhlo obsahu vody 30 %. Poměr močovina : formaldehyd je 1 : 3,13.

V 485,0 g tohoto roztoku předkondenzátu se při teplotě místnosti za míchání rozpustí 184,3 g močoviny. Molární poměr formaldehyd : močovina je pak 1,30 : 1.

200 g tohoto roztoku se přidá současně s 5,30 g benzoylchloridu, avšak odděleně od něho do bezprostředně před tím připravené směsi z 50,0 g surového difenylmethandiisokyanátu, 3,0 g stabilizátoru pěny, 4,0 g triethanolaminu a 0,60 g dimethylethanolaminu a 10 sekund se intenzivně mechanicky míchá. Tímto způsobem vznikne pěnová hmota s těmito vlastnostmi:

startovací doba	15 sekund
doba vzejití	127 sekund
nelepivá po	127 sekundách
prostorová hmotnost	42,4 kg/m ³

napětí při 10% stlačení podle DIN 53421 : 0,18 MPa.

Příklad 2

V 445 g v příkladu 1 popsaného roztoku předkondenzátu formaldehydu a močoviny v poměru 3,13 : 1, který se odpaří na obsah vody 15 %, se rozpustí 205,4 g močoviny, takže molární poměr formaldehyd : močovina je 1,30 : 1.

200 g tohoto roztoku se zpění za podmínek uvedených v příkladu 1. Získaná pěnová hmota má tyto vlastnosti:

startovací doba	15 sekund
doba vzejití	125 sekund
nelepivá po	125 sekundách
prostorová hmotnost	16,5 kg/m ³

Pevnost této vysloveně lehké pěnové hmoty, uvedená jako napětí při 10% stlačení podle DIN 53 421, je 0,04 MPa.

Příklad 3

Do roztoku 310,9 g močoviny v 1569,4 g formalinu (36,3 %), zahřátého na teplotu 85 °C, se při hodnotě pH 9,0 přidá roztok 72,6 g melaminu v 144,2 g formalinu (36,3 procenta), zahřátého na teplotu asi 85 °C. Po rychlém zahřátí spojených roztoků na teplotu zpětného toku se hodnota pH 25% kyselinou mravenčí upraví na 5,0 a kondenzuje se po dobu 30 minut při této hodnotě pH. Pak se hodnota pH upraví 40% roztokem hydroxidu sodného na 7,5, ochladí se a za sníženého tlaku se oddestiluje tolik vody, aby koncentrace vody v roztoku předkondenzátu byla 22,5 %.

Molární poměr formaldehydu k močovině a melaminu v roztoku předkondenzátu je 3,60, molární poměr močoviny k melaminu je 9,00. Rozpuštěním 372,5 g močoviny v 1000 g roztoku předkondenzátu při teplotě místnosti se molární poměr formaldehydu k močovině a melaminu sníží na 1,50.

startovací doba	13 sekund
doba vzejití	141 sekund
nelepivá po	141 sekundách
prostorová hmotnost	23 kg/m ³

napětí při 10% stlačení podle DIN 53 421 je 0,05 MPa.

Příklad 4

Podobně, jako je popsáno v příkladu 3, se připraví předkondenzát, jehož molární poměr formaldehydu k močovině a melaminu je 3,90, molární poměr močoviny k melaminu 4,00. Doba kondenzace se zkrátí na 15 minut. Hodnota pH v průběhu kondenzace je 5,0.

V 1000 g tohoto roztoku předkondenzátu se rozpustí 289,8 g močoviny. Molární poměr močoviny ke směsi vytvářející aminoplast se tím sníží na 1,61.

200 g tohoto roztoku se zpění způsobem popsaným v příkladu 3, množství benzoylchloridu se však zvýší na 10,0 g.

startovací doba	13 sekund
doba vzejití	89 sekund
nelepivá po	105 sekundách
prostorová hmotnost	40 kg/m ³

napětí při 10% stlačení podle DIN 53 421 0,15 MPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby pěnových plastických hmot se zlepšeným chováním při hoření a se zvýšenou mechanickou pevností kondenzací aminoplastových předkondenzátů obsahujících vodu nebo předstupňů těchto aminoplastových předkondenzátů s alespoň bifunkčními organickými isokyanáty, vyznačený tím, že se používá jakožto výchozí látky vodného roztoku aminoplastového předkondenzátu, popřípadě jeho předstupňů při pravených reakcí formaldehydu se složkou vytvářející aminoplast v molárním poměru 1,80 až 4,5 : 1 při zvýšené teplotě, maximálně při teplotě varu roztoku a při hodnotě pH 4 až 9,5, následným ochlazením, nastavením hodnoty pH na 7,0 až 8,0 a rozpuštěním močoviny za nastavení molárního poměru formaldehydu ke složce vytvářející aminoplast na 1,0 až 2,1 : 1, a takto získaný vodný roztok se současně s kyselým vytržovacím katalyzátorem, avšak odděleně od něho přidává do alespoň jednoho bifunkčního isokyanátu, do kterého se předem přidal amin a popřípadě organická sloučenina kovu ke katalyzování reakce isokyanátu s vodou a s hydroxylovými skupinami organické sloučeniny obsažené v reakční směsi, přičemž hmotnostní poměr vody k organickému isokyanátu je 0,05 až 4,0 : 1 a kyselý katalyzátor se přidává v množství 0,5 až 5,0 procent hmotnostních, vztaženo na zpěňovací směs.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že molární poměr formaldehydu ke složce vytvářející aminoplast v průběhu kondenzace

za horka je 2,6 až 3,9 : 1.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že molární poměr formaldehydu ke složce vytvářející aminoplast po přidání močoviny za studena je 1,3 až 1,8 : 1.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jakožto složky vytvářející aminoplast používá výhradně močoviny, přičemž se reakce provádí za horka a při hodnotě pH 5 až 6.

5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jakožto složky vytvářející aminoplast při kondenzaci za horka používá melaminu a kondenzace se provádí při hodnotě pH 8 až 9,5.

6. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jakožto složky vytvářející aminoplast při kondenzaci za horka používá směsi močoviny a melaminu, přičemž molární poměr močoviny k melaminu je 30 až 0,25, s výhodou 20 až 1,5 : 1, a hodnota pH se volí v oboru 4 až 9,5 tak, že je při převažujícím množství močoviny v kyselé oblasti a při převažujícím množství melaminu v alkalické oblasti.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že obsah vody v roztoku aminoplastového předkondenzátu je 13 až 40 % hmotnostních.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že v reakční směsi je podíl isokyanátu 12 až 330 % hmotnostních, s výhodou 17 až 50 % hmotnostních, vztaženo na vypočtenou sušinu roztoku aminoplastového předkondenzátu.