



Patent dodatkowy _____
do patentu nr 104019

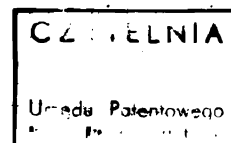
Zgłoszono: 13.07.78 (P. 208381)

Pierwszeństwo: 15.07.77 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1981

Int. Cl.² C08G 18/54



Twórca wynalazku: Leopold Golser

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

Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ogniochronnych

1

Przedmiotem patentu nr 104019 jest sposób wytwarzania aminoplastowych tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ogniochronnych na drodze kondensacji zawierających wodę prekondensatów lub ich przedprekondensatów, polegający na tym, że rozpuszczalny w wodzie prekondensat aminoplastowy lub jego przedprekondensaty w roztworze wodnym dodaje się równocześnie, lecz osobno, z kwaśnymi katalizatorami utwardzania, do poliizocyjanianu, do którego uprzednio wprowadzono aminę i ewentualnie organiczny związek metalu, przy czym stosunek wagowy wody do organicznego izocyjanianu wynosi (0,05 do 4,0):1 a kwaśny katalizator dodaje się w ilości 0,5—5,0% wagowych w przeliczeniu na ilość zdolnej do spieniania mieszaniny.

W sposobie tym prowadzi się wytwarzanie prekondensatów aminoplastowych według dowolnie wybranej znanej metody, przy czym jedynym warunkiem jest załedwie to, aby prekondensat aminoplastowy był rozpuszczalny w wodzie i, co już wynika z samego określenia „prekondensat”, aby zawierał grupy metylolowe. Stosunek molowy formaldehydu do mocznika wynosi przy tym (1,2 do 2,5):1 a formaldehydu do melaminy wynosi około (1,8 do 4,0):1.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodatkowo można uzyskać wyraźnie zwiększenie wytrzymałości mechanicznej trudnopalnych tworzyw piankowych, wytworzonych sposobem według patentu nr 104019,

2

jeśli podczas wytwarzania prekondensatów aminoplastowych, następnie stosowanych, utrzymuje się określone warunki. Dalsze dodatkowe zalety polegają na tym, że skurcz tworzyw piankowych staje się znacznie mniejszy a przebieg procesu spieniania bardziej równomierny względnie struktura pianki staje się bardziej równomierna i bardziej drobnokomórkowa. Poza tym obniża się cena wsadu surowcowego dla tego tworzywa piankowego, gdyż udział formaldehydu droższego niż mocznik w porównaniu ze sposobem według patentu nr 104019 wyraźnie zmniejsza się.

Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ogniochronnych, na drodze kondensacji zawierających wodę prekondensatów aminoplastowych lub ich przedprekondensatów z co najmniej dwufunkcyjnymi izocyjanianami organicznymi, w której aminoplastowy prekondensat rozpuszczalny w wodzie lub jego przedprekondensaty w roztworze wodnym dodaje się równocześnie, lecz osobno, z kwaśnymi katalizatorami utwardzania do co najmniej dwufunkcyjnego izocyjanianu, do którego uprzednio wprowadzono aminę i ewentualnie organiczny związek metalu w celu katalizowania reakcji tego izocyjanianu z wodą i z grupami hydroksylowymi obecnych w mieszaninie reakcyjnej związków organicznych, przy czym stosunek wagowy wody do organicznego izocyjanianu wynosi (0,05 do 4,0):1 a kwaśny katalizator dodaje się w ilości 0,5—5,0%

wagowych, w przeliczeniu na ilość zdolnej do spieniania mieszaniny, zgodnie z patentem nr 104019, polega według wynalazku na tym, że jako wodny roztwór prekonsensatu aminoplastowego lub jego przedprekonsensatów stosuje się taki produkt, który otrzymano drogą reakcji formaldehydu z substancją aminoplastotwórczą w stosunku molowym (1,80 do 4,5) : 1 w podwyższonej temperaturze, co najwyżej w temperaturze wrzenia tego roztworu, i przy wartości pH = 4 do 9,5, następnego ochłodzenia, nastawienia wartości pH = 7,0 do 8,0 i rozpuszczenia mocznika wobec nastawienia stosunku molowego formaldehydu do substancji aminoplastotwórczej równego (1,0 do 2,1) : 1.

Ze względu na właściwości tworzywa piankowego szczególnie korzystny dla reakcji na gorąco okazał się stosunek formaldehydu do substancji aminoplastowej równy (2,6 do 3,9) : 1, natomiast w drugim etapie, mianowicie w etapie wprowadzania mocznika po ochłodzeniu korzystny staje się stosunek formaldehydu do mocznika równy około (1,3 do 1,8) : 1.

Jako substancje aminoplastotwórcze stosuje się korzystnie mocznik i melaminę. Zamiast melaminy wchodzi poza tym w rachubę takie substancje jak guanidyna i jej sole lub dwucyjanodwuamid, oraz mieszaniny tych związków, alkilo- lub arylo-dwuamino-s-triazyny, np. acetoguanamina lub benzoguanamina. To, czy stosuje się je w praktyce, jest przede wszystkim problemem ich dostępności lub ich ceny wytwarzania a nie ich zdolności z chemicznego punktu widzenia.

Możliwe jest również stosowanie jako substancji wyjściowej do kondensacji na gorąco mieszaniny mocznika i melaminy. Celowy zakres stosunku molowego mocznik : melamina dla kondensacji na gorąco odpowiada wartościom (30 do 9,25) : 1, korzystnie wartościom (20 do 1,5) : 1. Ogólnie można powiedzieć, że wyższa zawartość melaminy w wodnych roztworach prekonsensatów, stosowanych do wytwarzania tworzyw piankowych wywiera korzystny wpływ zarówno na właściwości ogniochronne jak i na właściwości mechaniczne tworzyw piankowych.

Jeśli jako substancję aminoplastotwórczą stosuje się wyłącznie mocznik, to nastawienie wartości pH = 5 do 6 prowadzi do optymalnych wyników. Jeśli jako substancję aminoplastotwórczą do kondensacji na gorąco stosuje się jednak melaminę, to postępowanie prowadzi się przy wartości pH = 4,5 do 9,5, korzystnie w alkalicznym zakresie pH = 8 do 9,5, by nie dopuścić do zbyt szybkiego rozpoczęcia reakcji z formaldehydem. Jeśli jako substancję aminoplastotwórczą stosuje się mieszaninę mocznika i melaminy, to w kondensacji na gorąco optymalny dla każdego składu mieszaniny zakres pH obniża się wraz z rosnącą zawartością mocznika, przy czym wreszcie dla samego jako substancja aminoplastotwórcza stosowanego mocznika osiąga się najkorzystniejszy zakres pH = 5 do 6. W przypadku przeważającej ilości melaminy zakres pH odpowiada wartości pH = 7 do 8,5, natomiast kondensację z przeważającym udziałem mocznika prowadzi się celowo przy wartości

pH = 5 do 7,5. W drugim etapie nastawia się korzystnie wartość pH = 7 do 7,6.

Czas trwania prekonsensacji na gorąco względnie temperaturę reakcji określa się doświadczalnie tak, że kondensację tę prowadzi się tak dalece, żeby podczas składowania roztworu prekonsensatu nie wystąpiło żadne strącanie np. związków metylolowych, i nie kontynuuje się tej kondensacji do tej miary, by lepkość stała się zbyt wysoka. Celowo postępowanie prowadzi się w temperaturze od 70°C do temperatury wrzenia. Z powodów ekonomicznych postępowanie prowadzi się korzystnie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy czym reakcję utrzymuje się w ciągu 15—200 minut.

Reakcja formaldehydu z mocznikiem i/lub melaminą prowadzi w warunkach reakcji, takich jak nastawienie wartości pH, temperatura itp., najpierw do otrzymania jedno- i wielowodorotlenowych związków metylolowych, które ze sobą wobec wydzielania wody częściowo przereagowują dalej a nadto tworzą również mostki metylenowe i oksymetylenowe, przy czym co najmniej dwa związki metylolowe wiążą się ze sobą. Więcej niż połowa ilości wprowadzonego formaldehydu miałaby w pierwszym etapie, to jest w reakcji na gorąco, występować w postaci grup metylolowych. Ilość formaldehydu, który tworzy grupy metylenowe, na ogół jest wyraźnie mniejsza niż 25%. Stężenie grup oksymetylenowych jest mniejsze i osiąga rząd wielkości do około 15% w przeliczeniu na wprowadzony formaldehyd. Jeśli do roztworów tych w sposobie według wynalazku po zubożeniu i po następnym ochłodzeniu wodnego kondensatu dodaje się mocznik do wymaganej w sposobie według wynalazku wartości stosunku formaldehyd : substancja aminoplastotwórcza, to między obecnym formaldehydem a wprowadzanym mocznikiem tworzą praktycznie tylko grupy metylolowe.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku. Wyniki, otrzymane w warunkach laboratoryjnych wobec stosowania mieszadła mechanicznego, można po dokonaniu odpowiednich prób wstępnych przenieść na maszyny spieniające o znanej konstrukcji.

Przykład I. W 5400 g (36%-wej) formaliny mieszając w temperaturze około 40°C rozpuszcza się 1243,7 g mocznika, po czym nastawia się wartość pH = 5,00 i utrzymuje przy tej wartości pH. Roztwór ten w ciągu 40 minut ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 80 minut. Po podwyższeniu wartości pH do pH = 7,5 oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem taką ilość wody, aby zawartość wody w roztworze osiągnęła wartość 30%. Stosunek formaldehyd : mocznik wynosi 3,13 : 1.

W 485,0 g tego roztworu prekonsensatu mieszając rozpuszcza się 184,3 g mocznika, po czym molowy stosunek formaldehyd : mocznik wynosi 1,30 : 1.

200 g tego roztworu równocześnie, lecz osobno, z 5,30 g chlorku benzoilu dodaje się do bezpośrednio przedtem sporządzonej mieszaniny 50,0 g

surowego dwuizocyjanatodwufenylometanu, 3,0 g stabilizatora pianki, 4,0 g trójetanoluaminy oraz 0,60 g dwumetyloetanoloaminy i w ciągu 10 sekund intensywnie miesza się mechanicznie.

Tak powstałe tworzywo piankowe charakteryzuje się następującymi danymi:

czas zadziałania: 15 sekund

czas rośnięcia: 127 sekund

czas zaniku kleistości: 127 sekund

ciężar nasypowy: 42,4 kg/m³

naprężenie ściskające przy 10% zgnieceniu według niemieckiej normy DIN nr 53421: 0,18 N/mm².

Przykład II. W 445 g opisanego w przykładzie I roztworu prekondensatu o stosunku formaldehyd : mocznik = 3,13 : 1, odparowanego do 15% zawartości wody w roztworze, rozpuszcza się 205,4 g mocznika, tak że molowy stosunek formaldehyd : mocznik wynosi 1,30 : 1.

200 g tego roztworu poddaje się spienianiu analitycznemu jak w przykładzie I.

Tak otrzymaną piankę charakteryzują następujące dane:

czas zadziałania: 15 sekund

czas rośnięcia: 125 sekund

czas zaniku kleistości: 125 sekund

ciężar nasypowy: 16,5 kg/m³.

Wytrzymałość tego nadzwyczaj lekkiego tworzywa piankowego, wyrażona jako naprężenie ściskające przy 10% zgnieceniu według niemieckiej normy DIN nr 53421 wynosi 0,04 N/mm².

Przykład III. Do ogrzanego do temperatury około 85°C roztworu 310,9 g mocznika w 1569,4 g (36,3%-wej) formaliny przy wartości pH = 9,0 dodaje się gorący, ogrzany do temperatury około 85°C roztwór 72,6 g melaminy w 144,2 g (36,3%-wej) formaliny. Po szybkim ogrzaniu połączonych roztworów do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną nastawia się odczyn za pomocą 25%-wego kwasu mrówkowego na wartość pH = 5,0 i prowadzi kondensację w ciągu 30 minut przy tej wartości pH. Następnie odczyn za pomocą 40%-wego ługu sodowego nastawia się na wartość pH = 7,5, chłodzi a pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się taką ilość wody, aby stężenie wody w roztworze prekondensatu wyniosło 22,5%.

Molowy stosunek formaldehyd : (mocznik + melamina) w roztworze prekondensatu wynosi 3,60, a molowy stosunek mocznik : melamina wynosi 9,00. Przez rozpuszczenie 372,5 g mocznika w 1000 g roztworu prekondensatu w temperaturze pokojowej obniża się stosunek molowy formaldehyd : (mocznik + melamina) do wartości 1,5.

Dane tworzywa piankowego są następujące:

czas zadziałania: 13 sekund

czas rośnięcia: 141 sekund

czas zaniku kleistości: 141 sekund

ciężar nasypowy: 23 kg/m³

naprężenie ściskające przy 10% zgnieceniu według niemieckiej normy DIN nr 53421: 0,05 N/mm².

Przykład IV. Podobnie jak w przykładzie III opisano wytwarza się roztwór prekondensatu, którego stosunek molowy formaldehyd : (mocznik +

+ melamina) jest równy 3,90 a stosunek molowy mocznik : melamina wynosi 4,00. Czas trwania kondensacji skraca się do 15 minut. Wartość pH podczas kondensacji wynosi 5,0.

W 1000 g tego roztworu prekondensatu rozpuszcza się 289,8 g mocznika, dzięki czemu stosunek molowy formaldehyd : mieszanina substancji aminoplastotwórczych obniża się do wartości 1,61.

200 g tego roztworu poddaje się spienianiu, analogicznie jak w przykładzie III, jednakże ilość chlorku benzoilu zwiększa się do 10,0 g.

Tworzywo piankowe ma następujące dane:

czas zadziałania

czas rośnięcia

czas zaniku kleistości

ciężar nasypowy

naprężenie ściskające przy 10% zgnieceniu według niemieckiej normy DIN nr 53421: 0,15 N/mm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw piankowych o polepszonych właściwościach ogniochronnych, na drodze kondensacji zawierających wodę prekondensatów aminoplastowych z co najmniej dwufunkcyjnymi izocyjanianami organicznymi, w której aminoplastowy prekondensat rozpuszczalny w wodzie lub jego przedprekondensaty w roztworze wodnym dodaje się równocześnie, lecz osobno, z kwaśnymi katalizatorami utwardzania do co najmniej dwufunkcyjnego izocyjanianu, do którego uprzednio wprowadzono aminę i ewentualnie organiczny związek metalu w celu katalizowania reakcji tego izocyjanianu z wodą i z grupami hydroksylowymi obecnych w mieszaninie reakcyjnej związków organicznych, przy czym stosunek wagowy wody do organicznego izocyjanianu wynosi (0,05 do 4,0) : 1 a kwaśny katalizator dodaje się w ilości 0,5—5,0% wagowych, w przeliczeniu na ilość zdolnej do spieniania mieszaniny, według patentu nr 104019, znamieny tym, że jako wodny roztwór prekondensatu aminoplastowego lub jego przedprekondensatów stosuje się produkt reakcji formaldehydu z substancją aminoplastotwórczą w stosunku molowym (1,80 do 4,5) : 1 w podwyższonej temperaturze, co najwyżej w temperaturze wrzenia tego roztworu, i przy wartości pH = 4 do 9,5, następnego ochłodzenia, nastawienia wartości pH = 7,0 do 8,0 i rozpuszczenia mocznika wobec nastawienia stosunku molowego formaldehydu do substancji aminoplastotwórczej równego (1,0 do 2,1) : 1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas kondensacji na gorąco utrzymuje się stosunek molowy formaldehydu do substancji aminoplastotwórczej równy (2,6 do 3,9) : 1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na zimno po dodaniu mocznika utrzymuje się stosunek molowy formaldehydu do substancji aminoplastotwórczej równy (1,3 do 1,8) : 1.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aminoplastotwórczą stosuje się wyłącznie mocznik, przy czym reakcję na gorąco przeprowadza się przy wartości pH = 5 do 6.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aminoplastotwórczą w kondensacji na gorąco stosuje się melaminę a kondensację przeprowadza się przy wartości $\text{pH} = 8$ do 9,5.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aminoplastotwórczą w kondensacji na gorąco stosuje się mieszaninę mocznika

5 i melaminy, przy czym utrzymuje się stosunek molarowy mocznika do melaminy równy (30 do 0,25) : 1, korzystnie równy (20 do 1,5) : 1 i wartość pH z zakresu $\text{pH} = 4$ do 9,5 dobiera się tak, aby przy przewodze mocznika znajdowała się w zakresie kwaśnym a przy przewodze melaminy znajdowała się w zakresie alkalicznym.