

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 580

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C04b 15/02

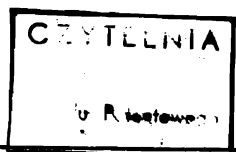
Zgłoszono: 03.12.73 (P. 167025)

Pierwszeństwo: 02.03.73 Republika Federalna
Niemiec

Int. Cl². C04B 15/02

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania pianobetonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pianobetonu przez reakcję organicznego poliizocyjanianu z wodnym roztworem alkalicznego krzemianu, ewentualnie w obecności dodatkowych substancji.

Znane jest wytwarzanie materiałów izolacyjnych z mineralnych ziaren i syntetycznych żywic. Znany jest również sposób wytwarzania betonu opartego na sztucznym tworzywie, składającego się z porowatych materiałów mineralnych i mieszanin zdolnych do spieniania (opis patentowy Niem.Rep.Fed.DAS nr 1 239 229). W materiałach tych składnik mineralny jest zawsze zakitowany lub zlepiony sztucznym tworzywem i betony tego typu mają tę wadę, że są niejednorodne, a więc i niejednolite pod względem właściwości mechanicznych. Poza tym, często zawierają one znaczne ilości organicznych tworzyw sztucznych, co zwiększa ich koszt wytwarzania i nadaje im niekorzystne właściwości z punktu widzenia odporności na ogień.

Schudzanie betonów stosowanych zwykle do celów budowlanych za pomocą porowatych, organicznych tworzyw sztucznych jest również znane, jak też i wprowadzanie do mieszanek betonowych na miejscu budowy gazów, w celu otrzymania materiałów o zmniejszonej gęstości nasypowej. Wadą tych w dużym stopniu nieorganicznych materiałów jest ich kruchość, znaczna w porównaniu z kruchością organicznych tworzyw piankowych, złe izolowanie cieplne oraz stosunkowo długi czas wiązania.

Znany jest również sposób wytwarzania elementów budowlanych z porowatych, organicznych tworzyw sztucznych, pokrytych odpornymi na działanie ognia powłokami, przeważnie nieorganicznymi lub metalicznymi. Bez takich powłok materiały te, ze względu na ich organiczny charakter, nie są przydatne.

Z opisu patentowego Niem.Rep.Fed.DOS nr 1 924 468 znany jest sposób wytwarzania mas cementowych z wodnego cementu, krzemionkowego wypełniacza i organicznego związku o licznych grupach izocyjanianowych. Główną wadą takich porowatych mas cementowych jest ich długi czas wiązania, wynoszący 5–6 godzin, jak również niezbyt dobra zdolność izolowania cieplnego. Materiały takie stosuje się przeważnie jako okładziny jastrychowe.

Z opisu patentowego Niem.Rep.Fed.DOS nr 1 770 384 znany jest sposób wytwarzania tworzyw piankowych z izocyjanianów i alkalicznych krzemianów. Tworzywa wytwarzane tym sposobem zawierają jednak

przeważnie dużo wody, to też w stosunku do ich gęstości nasypowych mają wytrzymałość mechaniczną zbyt małą, aby mogły służyć jako pianobeton.

Tworzywa piankowe odporne na działanie podwyższonej temperatury można wytwarzać z dających się spieniać lub już spienionych termoplastycznych tworzyw sztucznych w obecności wodnych roztworów alkalicznych krzemianów (opis patentowy Niem.Rep.Fed.DAS nr 1 494 955). Wadą tego sposobu jest to, że w celu spienienia termoplastycznych tworzyw sztucznych trzeba dostarczyć niezbędną ilość ciepła, poza tym należy utwardzić roztwór alkalicznego krzemianu i usunąć wodę z otrzymanego kombinowanego tworzywa.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad i umożliwia wytwarzanie pianobetonu o krótkim czasie wiązania, wysokiej wytrzymałości na ściskanie w stosunku do gęstości objętościowej, dobrej zdolności izolowania cieplnego i dźwiękowego oraz bardzo odpornego na działanie ognia. Istotą sposobu według wynalazku jest to, że poddaje się reakcji mieszaninę która w stosunku wagowym do całkowitej masy mieszaniny zawiera 10–80% wodnego roztworu alkalicznego krzemianu, 10–80% organicznego poliizocyjanianu i 10–80% wiążących wodę substancji dodatkowych. Mieszanina ta może dodatkowo zawierać środek pianotwórczy, katalizatory, emulgatory i/lub stabilizatory oraz inne środki pomocnicze, np. substancje hamujące zapalność i organiczne lub nieorganiczne wypełniacze.

Szczególnie cenne właściwości ma pianobeton wytwarzany przez reakcję mieszaniny, która w stosunku wagowym do całej masy zawiera 20–70% wodnego roztworu alkalicznego krzemianu, 10–50% organicznego poliizocyjanianu i 20–70% substancji dodatkowych, wiążących wodę.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku korzystnie jest prowadzić reakcję w obecności nieorganicznego lub organicznego środka pianotwórczego, jak to się stosuje w sposobach znanych. Korzystnie jest również stosować aktywatory przyspieszające reakcję izocyjanianów oraz środki stabilizujące pianę i/lub ułatwiające emulgowanie. Często stosuje się również organiczne dodatki hamujące palenie się oraz substancje polimeryczne. Stwierdzono, również, że korzystne może być również dodawanie obojętnych, nieorganicznych i/lub organicznych, rozdrobnionych i/lub włóknistych materiałów. Korzystnie jest stosować dodatkowo związki polimeryczne o ciężarze cząsteczkowym 62–10000, zawierające atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianami.

Pod określeniem „wodne roztwory alkalicznych krzemianów” rozumie się znane pod nazwą szkła wodnego roztwory wodne krzemianu sodowego i/lub potasowego. Można też stosować surowe roztwory, zawierające dodatki, np. krzemian wapnia, krzemian magnezu, borany i gliniany. Stosunek molowy $\text{Me}_2\text{O}(\text{SiO}_2)\text{Me}$ oznacza sód, potas lub amon) nie ma decydującego znaczenia i może wahać się w szerokich granicach, ale korzystnie wynosi 4–0,2. Można jednak stosować także obojętny krzemian sodowy, wytwarzając z niego roztwory o stężeniu 25–40% wagowych. Szczególnie korzystnie stosuje się roztwory krzemianów o stężeniu 32–54% wagowych, mające lepkość mniejszą niż 500 puazów, to jest taką, która nie nastręcza trudności przy przeróbce roztworów. Roztwory krzemianu amonowego można również stosować, ale są one mniej korzystne. Zgodnie z wynalazkiem stosuje się wodne roztwory alkalicznych krzemianów będące roztworami prawdziwymi, jak również roztwory koloidalne, które jednak są mniej korzystne.

Szczególnie korzystnie jako krzemian alkaliczny stosuje się krzemian sodowy, w którym stosunek molowy $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wynosi od 1 : 1,6 do 1 : 3,3.

Jako poliizocyjaniany zgodnie z wynalazkiem stosuje się poliizocyjaniany alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne, np. opisane przez W. Siefken, Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, str. 75–136. Przykładami takich związków są:

dwuizocyjanian etylenu, dwuizocyjanian 1,4-czterometylenu, dwuizocyjanian 1,6-sześciometylenu,

dwuizocyjanian 1,12-dodecylenu, dwuizocyjanian 1,3-cyklobutylenu, dwuizocyjanian 1,3–

lub 1,4-cykloheksylenu

lub dowolne mieszaniny tych izomerów,

1-izocyjaniano-3,3,5-trójmetylo-5-izocyjanianometylocykloheksan

(opis patentowy Niem. Rep.Fed.DAS nr 1 202 785),

dwuizocyjanian 2,4– lub 2,6–sześciowodorotoluilenu lub dowolne mieszaniny tych izomerów,

dwuizocyjanian 1,3- i/lub 1,4-sześciowodorofenylenu, dwuizocyjanian 2,4- i/lub 4,4-perhydrofenylometanu,

dwuizocyjanian 1,3- lub 1,4-fenylenu, dwuizocyjanian 2,4- lub 2,6-toluilenu

oraz dowolne mieszaniny tych izomerów,

dwuizocyjanian 2,4'- i/lub 4,4'-dwufenylometanu, dwuizocyjanian 1,5-naftylnu, trójizocyjanian

4,4'4''-trójfenylometanu,

poliizocyjaniany polifenylpolimetylenu otrzymywane przez fosgenowanie produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym, opisane np. w brytyjskich opisach patentowych nr nr 874 430 i 848 671, wyczerpująco chlorowane poliizocyjaniany aryłowe (opis patentowy Niem. Rep.Fed.DAS nr,1 157 601) poliizocyjaniany-

zawierające grupy karbodwuimidowe (opis patentowy Niem.Rep.Fed. nr 1 092 007), dwuizocyjaniany omówione w opisie patentowym Stanów Zjedn.Am. nr 3 492 350, poliizocyjaniany zawierające grupy allofaniańowe, znane np. z brytyjskiego opisu patentowego nr 994 890, belgskiego opisu patentowego nr 761 626 i holenderskiego zgłoszenia patentowego nr 7 102 524, polizocyjaniany zawierające grupy izocyjanuranowe, znane np. z opisów patentowych Niem.Rep.Fed. nr 1022 789, 1 222 067 lub 1 027 394 lub z opisów patentowych Niem.Rep. Fed. DOS nr 1 929 034 lub 2 004 048, poliizocyjaniany zawierające grupy uretanowe, omówione np. w belgskim opisie patentowym nr 752 261 lub w opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 3 394 164, poliizocyjaniany zawierające acylowane grupy mocznikowe, znane np. z opisu patentowego Niem.Rep.Fed. nr 1 230 778, poliizocyjaniany zawierające grupy biuretowe, znane np. z opisu patentowego Niem.Rep.Fed. nr 1 101 394 brytyjskiego opisu patentowego nr 889 050 lub francuskiego opisu patentowego nr 7 017 514, poliizocyjaniany wytwarzane przez reakcję telomeryzacji, znane np. z belgijskiego opisu patentowego nr 723 640, poliizocyjaniany zawierające grupy estrowe, znane np. z brytyjskich opisów patentowych nr 965 474 lub 1 072 956 albo z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3 567 763 i z opisu patentowego Niem.Rep. Fed nr 1 231 688, jak też produkty reakcji wymienionych wyżej izocyjanianów z acetalami, znane z opisu patentowego Niem.Rep.Fed. nr 1 072 385.

Można też stosować zawierające grupy izocyjanianowe produkty stanowiące pozostałość po destylacji prowadzonej przy wytwarzaniu izocyjanianów na skalę techniczną, ewentualnie rozpuszczoną w jednym lub kilku wymienionych wyżej poliizocyjanianach. Możliwe jest także stosowanie dowolnych mieszanin podanych wyżej poliizocyjanianów.

Z reguły korzystnie stosuje się technicznie łatwo dostępne poliizocyjaniany np. dwuizocyjanian 2,4- lub 2,6-toluilenu albo mieszaniny tych izomerów (TDI), poliizocyjaniany polifenylopolimetylenowe wytwarzane przez fosgenowanie produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym (surowy MDI) lub poliizocyjaniany modyfikowane to jest zawierające grupy karbodwuimidowe, uretanowe, allofaniańowe, izocyjanuranowe, mocznikowe lub biuretowe.

Szczególnie korzystnie stosuje się poliizocyjaniany zawierające grupy jonowe o różnym charakterze chemicznym takie jak $\equiv N^{+}$, $\equiv S^{+}$, $\equiv P^{+}$, $-COO^{-}$, $-SO_3^{-}$, $-O-SO_3^{-}$, $-SO_2^{-}$, $O=P<\overset{O^{-}}{\underset{OH}{\parallel}}$, lub $=P<\overset{O^{-}}{\underset{R}{\parallel}}$. Najkorzystniej stosuje się poliizocyjaniany zawierające grupy kwasu sulfonowego i/lub grupy sulfonianowe. Izocyjaniany takie wytwarza się znanym sposobem, polegającym na tym, że ciekłe wieloskładnikowe mieszaniny aromatycznych poliizocyjanianów, które zawierają 10–42% wagowych grup NCO i w temperaturze 25°C mają lepkość 50–10000 cP, miesza się z 0,1–10% wagowymi trójtlenku siarki lub równoważną ilością oleum, kwasu siarkowego lub chlorosulfonowego w temperaturze –20°C do 200°C i poddaje reakcji, a następnie otrzymany produkt sulfonowania ewentualnie zobojętnia się częściowo lub całkowicie środkiem zasadowym (zgłoszenie patentowe Niem.Rep.Fed. nr P 22 27 111.0).

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się również jako produkty wyjściowe znane, wiążące wodę produkty organiczne lub nieorganiczne, korzystnie zwłaszcza nieorganiczne, takie jak cementy wodne, syntetyczny anhydryt, gips lub palone wapno. Jako cement wodny stosuje się zwłaszcza cement portlandzki, cement szybko wiążący, wielopieczowy cement portlandzki, słabo wypalony cement, cement odporny na działanie siarczanów, cement zwykły, naturalny, wapienny, gipsowy, pucolanowy lub cement z siarczanu wapnia.

Dodatkowo można stosować obojętne wypełniacze organiczne lub nieorganiczne, korzystnie włókniste lub rozdrobnione lub ich dowolne mieszaniny. Przykładami takich wypełniaczy są: piasek, tlenek, glinowy krzemiany glinowe, tlenek magnezu i inne rozdrobnione, ognioodporne materiały, takie jak włókna metaliczne, azbest, włókna szklane, kamienna wełna lub włókna mineralne, włókna z krzemianu glinowego, krzemianu wapniowego itp., trociny lub mąka drzewna, koks i inne organiczne lub zawierające węgiel materiały rozdrobnione, masa papierowa, odpadki bawełny, bawełna, juta, sizal, konopie, len, sztuczny jedwab lub włókna syntetyczne, np. włókna poliestrowe poliamidowe lub akrylonitrylowe i inne organiczne materiały włókniste.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku często stosuje się również łatwo lotne nieorganiczne i/lub organiczne substancje jako środki pianotwórcze. Takimi środkami są np. aceton, octan etylu, metanol, etanol, chlorowcowane alkany, takie jak chlorek metylenu, chloroform, chlorek etylidenu, chlorek winylidenu, fluorotrójchlorometan, chlorodwufluorometan, dwuchlorodwufluorometan, a także butan, heksan, heptan, lub eter dwuetylowy. Działanie pianotwórcze można też uzyskiwać stosując związki, które w temperaturze wyższej od pokojowej rozkładają się dając gazy, takie jak azot, np. związki azowe, takie jak nitryl kwasu azoimastłowego. Inne środki pianotwórcze nadające się do tego celu oraz szczegóły dotyczące ich stosowania są podane w Kunststoff-Handbuch, tom VII, wyd. Vieweg und Hächtlen, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. na str. 108, 109, 453–454, 507 i 510. Rolę środka pianotwórczego może też spełniać woda zawarta w mieszaninie. Poza tym jako środek pianotwórczy można stosować rozdrobnione proszki metaliczne, np. wapń, magnez, glin

lub cynk, które w dostatecznie alkalicznym roztworze szkła wodnego powodują wytwarzanie wodoru, przy czym równocześnie działają one utwardzająco i wzmacniająco.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku często stosuje się również katalizatory. Są to katalizatory znane takie jak trzeciorzędowe aminy, np. trójetanoloamina, trójbutyloamina, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-kokomorfolina, N,N,N',N'-czterometyloetylenodwuamina, 1,4-dwuaza-bicyklo(2,2,2)-oktan, N-metylo-N'-dwumetyloaminoetylopiperazyna, N,N-dwumetylobenzyloamina, adypinian bis-(N,N-dwuetyloaminoetylowy) N,N-dwuetylobenzyloamina, pięciometylodwuetylenotrójamina, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, N,N,N',N'-czterometylobutylo-1,3-dwuamina, N,N-dwumetylo-β-feniloetyloamina, 1,2-dwumetyloimidazol, 2-metyloimidazol, a zwłaszcza pochodne sześciowodorotriazyny.

Jako trzeciorzędowe aminy mające atomy wodoru zdolne do reakcji z grupami izocyjanianowymi stosuje się np. trójetanoloaminę, trójizopropanoloaminę, N-metylodwuetanoloaminę, N-etylodwuetanoloaminę, N,N-dwumetyloetanoloaminę, jak również ich produkty reakcji z tlenkami alkilenowymi, takimi jak tlenek propylenu i/lub tlenek etylenu.

Jako katalizatory stosuje się również silaminy mające wiązania pomiędzy węglem i krzemem, np. opisane w opisie patentowym Niem.Rep.Fed. nr 1 229 290, takie jak 2,2,4-trójmetylo-2-silamorfolina lub 1,3-dwuetyloaminometyloczterometylodwusiloksan. Można również stosować jako katalizatory zasady zawierające azot, takie jak wodorotlenki czteroalkiloamoniowe, a także wodorotlenki alkaliczne, np. wodorotlenek sodowy fenolany alkaliczne, np. fenolan sodowy lub alkoholany alkaliczne, np. metanolan sodowy. Można też stosować sześciowodorotriazyny. Jako katalizatory w procesie według wynalazku nadają się też związki organiczne metali, zwłaszcza cyny, korzystnie sole cynawe kwasów karboksylowych, takie jak octan cynawy, sól cynawa kwasu heptanokarboksylowego-1, etylokaproinian cynawy, laurynian cynawy lub sole dwualkilocynowe kwasów karboksylowych, np. dwuocian dwubutylocyny, dwulaurynian dwubutylocyny, maleinian dwubutylocyny lub dwuocian dwuoktylocyny. Inne katalizatory które można stosować zgodnie z wynalazkiem, jak również szczegóły dotyczące ich stosowania, są podane w Kunststoff-Handbuch, tom VII, wyd. Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. str. 96–102.

Katalizatory stosuje się z reguły w ilości 0,001–10% wagowych w stosunku do ilości izocyjanianu.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można również stosować dodatki powierzchniowo czynne, to jest emulgatory i stabilizatory piany. Jako emulgatory stosuje się np. sole sodowe sulfonowanego oleju rącznikowego, sole sodowe sulfonowanych parafin lub kwasów tłuszczowych, albo sole kwasów tłuszczowych z aminami, np. oleinian dwuetyloaminy lub stearynian dwuetanoloaminy. Można też stosować jako środki powierzchniowo czynne sole alkaliczne lub amonowe kwasów sulfonowych, np. kwasu dodecylobenzenosulfonowego lub dwunaftylometanodwusulfonowego, a także kwasów tłuszczowych, np. kwasów z oleju rącznikowego lub polimerycznych kwasów tłuszczowych.

Jako stabilizatory piany stosuje się zwłaszcza rozpuszczalne w wodzie polieterosiloksany, to jest związki w których przeważnie kopolimer z tlenku etylenu i tlenku propylenu jest związany z grupą polidwumetylosiloksanową. Związki te są znane np. z opisu patentowego Stanów Zjedn.Am. nr 2 764 565.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można też stosować dodatki opóźniające reakcję, np. substancje o odczynie kwaśnym, takie jak kwas solny lub organiczne halogenki kwasowe, jak również środki regulujące komórki w otrzymanym produkcie, mianowicie znane środki, takie jak parafiny, alkohole tłuszczowe lub dwumetylopolisiloksany. Można też dodawać pigmenty lub barwniki, znane środki zmniejszające zapalność, np. fosforan trój(chloroetylowy) lub fosforan amonowy, polifosforan amonowy, nieorganiczne sole kwasu fosforowego, chlorowane parafiny jak również środki zabezpieczające przed starzeniem i wpływem czynników atmosferycznych, zmiękczacze, środki grzybobitacyjne i bakteriostatyczne, wypełniacze, np. siarczan barowy, krzemionka, sadza lub kreda szlamowana. Inne przykłady substancji powierzchniowo czynnych, pianotwórczych, regulatorów komórek, opóźniaczy reakcji, stabilizatorów, środków przeciw zapalności, zmiękczaczy, wypełniaczy oraz substancji grzybobitacyjnych i bakteriostatycznych oraz szczegóły dotyczące ich stosowania i działania są opisane w Kunststoff-Handbuch, tom VI, wyd. Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag Monachium 1966, np. na str. 103–113.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można również jako dodatki stosować związki zawierające co najmniej dwa atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianami i mające ciężar cząsteczkowy 62–10000. Takimi związkami, oprócz związków zawierających grupy aminowe, tiolowe lub karboksylowe, są korzystnie związki polihydroksylowe, zwłaszcza o 2–8 grupach hydroksylowych a szczególnie mające ciężar cząsteczkowy 400–10000, korzystnie 1000–6000, zawierające co najmniej 2, a z reguły 2–8, korzystnie 2–4 grupy hydroksylowe, poliestry, polieter, polioetery, poliacetale, poliwęglany, albo amidy poliestrów, jakie stosuje się do wytwarzania znanymi sposobami jednorodnych poliuretanów komórkowych. Związki te stosuje się

przeważnie w ilości 1–30% wagowych w stosunku do masy mieszaniny poliiizocyjanianu, krzemianu alkalicznego i dodatkowego składnika wiążącego wodę.

Stosowane w tym celu poliestry zawierające grupy hydroksylowe są to np. produkty reakcji alkoholi wielowartościowych, korzystnie dwuwartościowych, a ewentualnie z dodatkiem trójwartościowych, z wielozasadowymi, korzystnie dwuzasadowymi kwasami karboksylowymi. Zamiast wolnych kwasów wielokarboksylowych można stosować odpowiednie bezwodniki kwasów wielokarboksylowych lub estry takich kwasów z niższymi alkoholami lub ich mieszaninami. Kwasy wielokarboksylowe mogą być kwasami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, aromatycznymi i/lub heterocyklicznymi, przy czym mogą one być podstawione np. atomami chlorowców i/lub mogą to być kwasy nienasycone.

Przykładami takich kwasów są kwasy takie jak bursztynowy, adypinowy, korkowy, azelainowy, sebacynowy, maleinowy, fumarowy, ftalowy, izoftalowy, trójmelitowy, a przykładami bezwodników są: bezwodnik kwasu ftalowego, kwasu czterowodoroftalowego, endometylenoczworowodoroftalowego, glutarowego lub maleinowego. Można też stosować dimery lub trimery kwasów, np. kwasu olejowego, ewentualnie w mieszaninie z monomerycznymi kwasami tłuszczowymi. Przykładami estrów są: ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwuglikolowy kwasu tereftalowego. Jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się np. glikol etylenowy, glikol propylenowy 1,2 lub 1,3, glikol butylenowy-1,4 lub 2,3, heksanodiol-1,6, oktanodiol-1,8, glikol neopentylowy, 1,4-bis-hydroksymetylocykloheksan, 2-metylopropanodiol-1,3, glicerynę, trójmetylolopropan, heksanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trójmetyloloetan, pentaerytryt, chinit, mannit, sorbit, metyloglikozyd, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, glikole polietylenowe, glikol dwupropylenowy, glikole polipropylenowe, glikol dwubutylenowy i glikole polibutylenowe. Poliestry mogą zawierać grupy karboksylowe w pozycjach końcowych, a także można stosować poliestry z laktonów, np. ϵ -kaprolaktonu lub kwasów hydroksykarboksylowych, np. kwasu ω -hydroksykapronowego. Można również stosować wyżej podane niższe alkohole wielowodorotlenowe, a także niższe aminy, np. alkilenodwuaminy.

Przykładami przydatnych do tego celu polietarów o co najmniej 2, z reguły o 2–8, korzystnie o 2 lub 3 grupach hydroksylowych, są znane związki wytwarzane np. przez polimeryzację epoksydów, takich jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu, czterowodorofuran, tlenek styrenu lub epichlorohydryna. Związki te można polimeryzować same, np. w obecności BF_3 , albo wytwarzać polietery przez przyłączenie wyżej podanych epoksydów, ewentualnie zmieszanych lub kolejno, do składników wyjściowych mających zdolne do reakcji atomy wodoru. Takimi związkami są alkohole lub aminy, np. woda, glikol etylenowy, glikol 1,3-propylenowy, lub 1,2-propylenowy, trójmetylolopropan, 4,4'-dihydroksydwufenylopropan, anilina, amoniak, etanoloamina, etylenodwuamina. Można też stosować poliestery sacharozy, np. znane z opisów patentowych Niem.Rep.Fed. DAS nr nr 1 176 358 i 1 064 938. Często korzystnie stosuje się takie polietery, które zawierają głównie pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe, mianowicie do 90% wszystkich grup OH w polietarze. Można również stosować polietery modyfikowane polimerami winylowymi, np. wytwarzane przez polimeryzację styrenu, akrylonitrylu w obecności polietarów (opis patentowy Stanów Zjedn.Am. nr nr 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093 i 3 110 695, opis patentowy Niem.Rep.Fed. nr 1 152 536. Odpowiednie są również polibutadieny zawierające grupy OH.

Z polioetarów jako przykłady należy podać zwłaszcza produkty kondensacji tioglikolu samego i/lub z innymi glikolami, kwasami dwukarboksylowymi, aldehydem mrówkowym, kwasami aminokarboksylowymi lub aminoalkoholami. W zależności od współkomponentu są to mieszane polioetery, polioeteroestry lub polioeteroesteroamidy.

Jako poliacetale stosuje się np. produkty otrzymane z glikoli, takich jak glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, 4,4'-dihydroksydwufenylopropan, heksanodiol i aldehydu mrówkowego. Można też stosować poliacetale wytwarzane przez polimeryzację cyklicznych acetali.

Jako poliwęglany zawierające grupy hydroksylowe stosuje się związki znane, np. wytwarzane przez reakcję dioli, takich jak propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 i/lub heksanodiol-1,6, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy lub glikol czteroetylenowy, z węglanami dwuarylowymi np. z węglanem dwufenylu, albo z fosgenem.

Jako poliestroamidy i poliamidy stosuje się np. produkty kondensacji, zwłaszcza liniowe, otrzymane z wielozasadowych, nasyconych lub nienasyconych kwasów karboksylowych lub ich bezwodników i wielozasadowych, nasyconych lub nienasyconych aminoalkoholi, dwuamin, poliamin i ich mieszanin.

Można też stosować związki wielohydroksylowe zawierające już grupy uretanowe lub mocznikowe, jak również ewentualnie modyfikowane naturalne poliole, takie jak olej rącznikowy, węglowodany lub skrobia. Nadają się też do tego celu produkty przyłączenia tlenków alkilenów do żywic fenoloformaldehadowych lub mocznikowoformaldehadowych. Związki tego typu są opisane np. w *High Polymers*, tom XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology”, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, Nowy York, Londyn, tom I, 1962, str. 32–42 i 44–54, tom II 1964, str. 5 i 6, 198 i 199 oraz w *Kunststoff-Handbuch*, tom VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Monachium, 1966, np. str. 45–71.

Przy wytwarzaniu pianobetonu sposobem według wynalazku postępuje się z reguły tak, że w urządzeniu mieszalniczym do pracy periodycznej lub ciągłej miesza się opisane wyżej składniki reakcji jednostopniowo lub kilkustopniowo i otrzymaną mieszaninę poddaje procesowi spieniania w formach na odpowiednim podłożu, przeważnie poza urządzeniem mieszalniczym i pozostawia do zakrzepnięcia. Temperaturę reakcji, wynoszącą około 0°C – 200°C korzystnie 50 – 160°C , uzyskuje się ogrzewając jeden lub kilka składników przed zmieszaniem, albo ogrzewa się urządzenie mieszalnicze lub wytworzoną mieszaninę. Można oczywiście łączyć te zabiegi. W większości przypadków podczas reakcji powstaje jednak tyle ciepła, że wystarcza ono do osiągnięcia temperatury mieszaniny na początku reakcji lub spieniania wynoszącej ponad 100°C .

Przy mieszaniu składników postępuje się przeważnie tak, że substancje wiążącą wodę dozuje się najpierw do poliizocyjanianu lub krzemianu alkalicznego, albo do obu tych składników. Bez szkody można jednak substancję wiążącą wodę dodawać do mieszaniny izocyjanianu z krzemianem alkalicznym lub odwrotnie. Środki pomocnicze, np. środki pianotwórcze, katalizatory, stabilizatory, emulgatory, środki ograniczające zapalność i obojętne wypełniacze można dodawać do różnych składników reakcji, ale korzystnie jest dodawać środek pianotwórczy do izocyjanianu, a katalizator do alkalicznego krzemianu. Składniki miesza się korzystnie w temperaturze pokojowej, ale można prowadzić proces w dowolnej temperaturze od -20°C do 80°C .

Stosunek ilościowy trzech składników reakcji, to jest poliizocyjanianu, krzemianu alkalicznego i substancji dodatkowej wiążącej wodę, podano wyżej. Może on wahać się w szerokich granicach, np. $10:10:80$ lub $10:80:10$ albo $80:10:10$ w przeliczeniu na części wagowe. Pianobeton o najlepszych właściwościach użytkowych, zwłaszcza o wysokiej wytrzymałości i elastyczności, trwale zachowujący kształt w podwyższonej temperaturze i odporny na ogień, otrzymuje się stosując mieszaninę, w której zawartość wodnego roztworu alkalicznego wynosi 20 – 70% wagowych, zawartość organicznego poliizocyjanianu 10 – 50% wagowych, a zawartość wiążących wodę substancji dodatkowych 20 – 70% wagowych w stosunku do całkowitej masy mieszaniny. Z punktu widzenia jakości produktu i ze względów gospodarczych szczególnie korzystnie stosuje się mieszaniny, które w stosunku do całkowitej masy zawierają 30 – 60% wagowych wodnego roztworu alkalicznego krzemianu, 10 – 35% organicznego poliizocyjanianu i 30 – 60% dodatkowych substancji wiążących wodę.

Z powyższych danych liczbowych wynika, że przy wytwarzaniu pianobetonu z poliizocyjanianu, alkalicznego krzemianu i wiążącego wodę wypełniacza sposobem według wynalazku, stosunek wagowy tych składników nie ma decydującego znaczenia. Stanowi to zaletę sposobu, gdyż przy pracy sposobem ciągłym nie jest konieczne bardzo dokładne dozowanie składników, a więc można stosować urządzenia podające o mocnej budowie, takie jak pompy zębate, pompy jednostopniowe lub ślimaki.

Właściwości pianobetonu otrzymanego sposobem według wynalazku, np. gęstość, jest dla określonego składu mieszaniny w pewnej mierze zależna od parametrów procesu mieszania, np. kształtu mieszadła i liczby jego obrotów, kształtu komory mieszalnika itp. jak również od temperatury mieszaniny przy rozpoczynaniu procesu spieniania. Ciężar nasypowy produktu może wynosić od około 100 do 1300 kg/m^3 a korzystnie wynosi 200 – 800 kg/m^3 . Otrzymany pianobeton może mieć pory zamknięte lub otwarte, ale przeważnie wytwarza się produkt mający pory w znacznej mierze otwarte i ciężar właściwy 100 – 800 kg/m^3 a wytrzymałość na ściskanie 5 – 150 kG/cm^2 . Zdolną do spieniania mieszaninę reakcyjną można wlewać do form zimnych lub ogrzanych, przy czym formy te mogą być formami do wytłaczania lub maszynowymi, wewnątrz pustymi, a proces utwardzania może być prowadzony w temperaturze od pokojowej do 200°C , ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem. Przy stosowaniu takiej techniki spieniania w formach można wytwarzać kształtki o strefach brzegowych zagęszczonych, nie zawierających porów i o powierzchniach gładkich. Można przy tym stosować elementy wzmacniające nieorganiczne i/lub organiczne, takie jak druty metalowe, włókna, runa, tworzywa piankowe, tkaniny, siatki itp. Otrzymane w ten sposób spienione betony można oczywiście formować w bloki, z których przez przepiłowywanie wytwarza się płyty lub lekkie elementy budowlane, ewentualnie laminowane lub powlekane. Korzystnie jednak jest wytwarzać bezpośrednio elementy w ich żądanej postaci.

Wytrzymałość na ściskanie pianobetonu wytwarzanego sposobem według wynalazku zależy w dużej mierze od stosunku ilościowego składników wyjściowych, jak również od ciężaru nasypowego produktu. Na przykład, stosując mieszaninę w przybliżeniu jednakowych części poliizocyjanianu, krzemianu alkalicznego i wypełniacza wiążącego wodę, przy równoczesnym użyciu środka pianotwórczego o niskiej temperaturze wrzenia, w ilości około 5% wagowych w stosunku do całkowitej masy mieszaniny, otrzymuje się pianobeton o ciężarze nasypowym 200 – 600 kg/m^3 i o wytrzymałości na ściskanie 10 – 100 kG/cm^3 .

Zaletą sposobu według wynalazku jest krótki czas mieszania, wynoszący przy pracy systemem periodycznym od 15 sekund do około 5 minut, jak również krótki czas twardnienia, wynoszący przeważnie mniej niż 30 minut. Dzięki temu wydajność procesu na jednostkę aparatury jest wysoka.

Pianobeton o dużej odporności ogniowej wytwarza się sposobem według wynalazku stosując mieszaninę zawierającą więcej niż 30% wagowych, a korzystnie ponad 50% wagowych składników nieorganicznych.

Zaletą pianobetonu wytwarzanego zgodnie z wynalazkiem jest to, że daje się on obrabiać, np. piłować, wiercić, frezować i że można w niego wprowadzać wkręty lub wbijać gwoździe.

W zależności od składu i budowy pianobeton ten może pochłaniać wodę i/lub parę wodną, albo też może stawiać znaczny opór dyfuzji wody i/lub pary wodnej. Beton ten daje się do stosowania w budownictwie naziemnym i pod powierzchnią ziemi, jak również do wytwarzania gotowych prefabrykatów i elementów. Na przykład, można z niego wytwarzać elementy ścian, szalowania, ramy żaluzjowe, ramy okienne, progi dla potrzeb kolejnictwa, krawężniki, schody a także wypełniać nim szczeliny i spoiny. Pianobeton ten można też stosować do związania żwiru, kawałków marmuru itp., jak również do celów dekoarcyjnych, np. jako elementów elewacji.

P r z y k ł a d I. Stosuje się następujące składniki:

16000 g sulfonowanego poliiizocyjanianu polifenylpolimetylenowego, otrzymanego przez fosgenowanie i sulfonowanie gazowym trójtlenkiem siarki produktu kondensacji aniliny z formaldehydem, zawierającego 0,98% siarki i 30,2% grup NCO, o lepkości 120 cP w temperaturze 22°C

1600 g tróchlorofluorometanu,

8000 g szybko wiążącego cementu,

12000 g wodnego roztworu krzemianu sodowego (44% substancji stałej, stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$),

40 g soli sodowej sulfochlorowanej mieszaniny parafin o 10–14 atomach węgla,

jako emulgator

240 g N,N,N—dwumetyloamino-n-propylo/-sześciowodorotriazyny jako katalizator.

Sulfonowany poliiizocyjanian miesza się dokładnie z temperaturze pokojowej z szybko wiążącym cementem i tróchlorofluorometanem, a oddzielnie miesza się roztwór krzemianu sodowego, emulgator i katalizator, po czym obie mieszaniny miesza się energicznie razem w ciągu 40 sekund za pomocą mieszadła o dużej liczbie obrotów. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do otwartej formy skrzynkowej, w której po upływie 60 sekund rozpoczyna się proces spieniania, a po upływie 100 sekund otrzymuje się zakrzepły pianobeton o wysokiej wytrzymałości i regularnej budowie komórkowej. Podczas spieniania i twardnienia mieszanina reakcyjna ulega ogrzaniu do temperatury około 120°C.

Próbny element z otrzymanego tworzywa wykazuje następujące cechy:

ciężar nasypowy	180 kg/m ³
wytrzymałość na ściskanie	
w temperaturze 23°C	12,9 kG/cm ²
wytrzymałość na ściskanie	
w temperaturze 170°C	12,6 kG/cm ²
przewodnictwo cieplne	0,050 Kcal/m.godzinę °C
wytrzymałość na rozciąganie	8,7 kG/cm ²
wydłużenie względne przy rozrywaniu	
wytrzymałość na zginanie	12,9 kG/cm ²
wytrzymałość cieplna na zginanie	
przy grubości 10,0 mm	218°C
zmiana objętości po 3 godzinach	
w temperaturze -60°C	0%
zmiana objętości po 5 godzinach	
w temperaturze 200°C	0%
stopień otwartości komórek	92% objętościowych
przepuszczalność pary wodnej	89 g/m ² /dobę
zdolność wchłaniania pary wodnej	22,3% wagowych
zdolność wchłaniania wody	13–14% objętościowych

Pianobeton wytworzony według takiej samej receptury, lecz mający ciężar nasypowy 40 kg/m³, wykazuje następujące cechy:

wytrzymałość na ściskanie	21,2 kG/cm ²
wytrzymałość na zginanie	28,5 kG/cm ²
moduł sprężystości poprzecznej	1717 kG/cm ²

P r z y k ł a d II. Stosuje się następujące składniki:

150 g sulfonowanego poliiizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

20 g tróchlorofluorometanu,

100 g szybko wiążącego cementu

150 g roztworu krzemianu według przykładu I

0,5 g emulgatora według przykładu I

3 g katalizatora według przykładu I.

Składniki miesza się jak podano w przykładzie I, ale cement rozdziela się na równe części i dodaje do poliizocyjanianu i do roztworu krzemianu. Miesza się w ciągu 15 sekund, po 32 sekundach mieszanina zaczyna pęcić się i po upływie 55 sekund krzepnie, wydzielając ciepło. Otrzymany pianobeton ma ciężar nasypowy 235 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie $19,1 \text{ kG/cm}^2$.

P r z y k ł a d III. Stosuje się następujące składniki:

90 g sulfonowanego i 29, poliizocyjanianu polifenylopolimetylenowego, otrzymanego przez kondensację aniliny z formaldehydem, fosgenowanie i sulfonowanie,

70 g TDI, to jest stałej pozostałości po destylacji dwuizocyjanianu toluilenu, zawierającej około 15% wagowych grup NCO,

20 g tróchlorofluorometanu,

200 g cementu stosowanego w przykładzie I

150 g roztworu krzemianu sodowego stosowanego w przykładzie I

1 g trójetiloaminy jako katalizator,

0,2 g emulgatora stosowanego w przykładzie I

Sulfonowany poliizocyjanian, pozostałość TDI, tróchlorofluorometan i 50 g cementu miesza się i dodaje mieszaninę wodnego roztworu krzemianu z trójetiloaminą, emulgatorem i resztą cementu. Otrzymaną mieszaninę miesza się energicznie w ciągu 13 sekund, przy czym proces spieniania rozpoczyna się po upływie 15 sekund od rozpoczęcia mieszania, a po upływie 45 sekund produkt krzepnie. Otrzymany pianobeton ma ciężar nasypowy 348 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie 20 kG/cm^2 .

P r z y k ł a d IV. Stosuje się następujące składniki:

200 g sulfonowanego poliizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

20 g tróchlorofluorometanu,

100 g syntetycznego anhydrytu,

150 g roztworu krzemianu sodowego opisanego w przykładzie I,

3 g katalizatora opisanego w przykładzie I,

0,5 g emulgatora opisanego w przykładzie I,

1 g siarczanu potasowego.

Mieszaninę sporządza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale anhydryt miesza się uprzednio z poliizocyjanianem. Całkowity czas mieszania wynosi 20 sekund, spienianie rozpoczyna się po upływie 45 sekund, a po upływie 78 sekund mieszanina reakcyjna krzepnie. Otrzymany pianobeton ma ciężar nasypowy 240 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie $22,8 \text{ kG/cm}^2$.

P r z y k ł a d V: Stosuje się następujące składniki:

Składnik A:

2800 g sulfonowanego poliizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

308 g tróchlorofluorometanu,

1400 g szybkowiążącego cementu,

700 g chlorowanej mieszaniny parafin (Witacolor 71 firmy Dynamit Nobel)

70 g włókien szklanych o długości 3 mm

Składnik B:

2100 g roztworu krzemianu sodowego,

1400 g szybkowiążącego cementu

42 g katalizatora według przykładu I.

Najpierw przygotowuje się oddzielnie mieszaniny stanowiące oba składniki A i B po czym miesza je w ciągu 30 sekund w mieszalniku o dużej liczbie obrotów mieszadła i następnie wlewa do dającej się zamykać formy z drewna, wywoskowanej i mającej wymiary $50 \times 50 \times 50 \text{ cm}$. Po upływie 10 minut usuwa się formę, otrzymując blok z pianobetonu, mający powierzchnię gładkie i nie porowate, przy czym po nacięciu stwierdza się, że strefy zewnętrzne uległy zagęszczeniu ale tworzą z resztą bloku integralną całość. Otrzymany produkt ma łączny ciężar nasypowy 543 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie $92,8 \text{ kG/cm}^2$. W próbie palenia metodą komorową według normy DIN 4102 (próba małego płomienia) płyta z tego pianobetonu o grubości 5 cm wykazuje odporność dymową ponad 50 minut.

P r z y k ł a d VI. Stosuje się następujące składniki:

160 g sulfonowanego poliizocyjanianu jak w przykładzie I,

16 g tróchlorofluorometanu

80 g szybkowiążącego cementu,

120 g roztworu krzemianu sodowego,
2,4 g katalizatora jak w przykładzie I,
0,4 g emulgatora jak w przykładzie I.

Mieszaninę składników wytwarza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, po czym z mieszaniny za pomocą metalowej formy o otworze do napełniania na wąskiej ścianie formuje się płyty o wymiarach 20 X 20 X 1 cm. Formę ogrzewa się w temperaturze 45–50°C i po upływie 15 minut wyjmuje płyty z pianobetonu i ogrzewa je w temperaturze 75–100°C w ciągu 5 godzin. Otrzymuje się elementy z pianobetonu o powierzchniach zupełnie gładkich i o jednorodnej budowie piankowej wewnątrz. Badania przeprowadzone z 6 takimi płytami wykazały następujące właściwości tworzywa:

ciężar nasypowy	500–600 kg/m ³
wytrzymałość na ciągnięcie	60–70 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	1–2%
wytrzymałość na ściskanie	40–50 kG/cm ²
wytrzymałość na zginanie	150–200 kG/cm ²
wydłużenie włókna skrajnego	2–3%
moduł E obliczony z próby zginania	>8000 kG/cm ²
wytrzymałość na działanie ciepła	220°C.

Przykład VII.

Składnik 1.

150 g 20% pozostałość TDI (stała pozostałość po destylacji dwuizocyjanianu toluilenu, postać rozpuszczalna) w preparacie MDI o zawartości 30% grup NCO i lepkości 1900 cP,
30 g wyczerpująco chlorowanej parafiny („Witachlor 30” firmy Hoechst).
300 g szybko wiążącego cementu,
34 g tróchlorofluorometanu.

Produkty te miesza się, otrzymując rzadką pastę. Podany wyżej preparat MDI stanowi produkt fosgenowania produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym, z którego oddestylowuje się taką ilość związku dwupierścieniowego, aby pozostałość miała w temperaturze 25°C lepkość 100 cP.

Składnik 2.

200 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o stosunku molowym Na₂O : SiO₂ = 1 : 2,
100 g szybko wiążącego cementu i
4 g trójetiloaminy

miesza się, otrzymując rzadką pastę.

W celu otrzymania pianobetonu oba składniki miesza się energicznie w ciągu 15 sekund. Po upływie 20 sekund od rozpoczęcia mieszania emulsja zaczyna się pienić i po upływie 28 sekund powstaje piana, która po upływie 45 sekund osiąga temperaturę 90°C, przy czym mieszanina zaczyna parować. Otrzymuje się twardy pianobeton o bardzo drobnych komórkach. Jego pozorny ciężar właściwy wynosi 366 kg/m³, a wytrzymałość na ściskanie 20 kG/cm².

Przykład VIII.

Składnik 1.

150 g 20% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII), o zawartości 30% grup NCO i lepkości 1900 cP,
10 g sulfonowanego poliizocyjanianu opisanego w przykładzie I,
30 g wyczerpująco chlorowanej parafiny opisananej w przykładzie VII,
350 g szybko wiążącego cementu i
40 g tróchlorofluorometanu
miesza się, otrzymując rzadką pastę.

Składnik 2.

200 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o stosunku molowym Na₂O : SiO₂ = 1 : 2.
150 g szybko wiążącego cementu i
3 g trójetiloaminy miesza się, otrzymując rzadką pastę.

W celu otrzymania pianobetonu miesza się intensywnie oba składniki w ciągu 15 sekund, przy czym po upływie 30 sekund emulsja zaczyna pienić się i po upływie 45 sekund powstaje piana. Otrzymuje się twardy pianobeton o bardzo drobnych komórkach, niepalny i bardzo odporny na działanie ognia. Pozorny ciężar właściwy produktu wynosi 444 kg/m³, a wytrzymałość na ściskanie 30 kG/cm².

Przykład IX.

Składnik 1.

150 g 20% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII), o zawartości grup NCO wynoszącej 30% i o lepkości 1900 cP,

100 g syntetycznego anhydrytu i

25 g tróchlorofluorometanu.

Składnik 2.

150 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$.

2,5 g trójetiloaminy.

Po wymieszaniu obu składników otrzymuje się tworzywo piankowe o bardzo drobnych komórkach, mające pozorny ciężar właściwy 178 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie 8 kG/cm^2 .

Przykład X.

Składnik 1.

150 g 30% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII), o zawartości grup NCO wynoszącej 29,9% i o lepkości 18000 cP.

30 g sulfonowanego poliiizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

40 g fosforanu trój-(chloroetylowego),

10 g wyczerpująco chlorowanej parafiny, opisanego w przykładzie VII,

100 g szybko wiążącego cementu.

30 g tróchlorofluorometanu.

Składnik 2.

200 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$,

100 g szybko wiążącego cementu,

1,5 g trójetiloaminy.

Po zmieszaniu obu składników otrzymuje się twarde tworzywo piankowe o grubych porach, mające pozorny ciężar właściwy 218 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie 13 kG/cm^2 .

Przykład XI.

150 g 30% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII),

40 g sulfonowanego poliiizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

40 g wyczerpująco chlorowanej parafiny opisanego w przykładzie VII,

10 g fosforanu trój-(chloroetylowego),

225 g szybko wiążącego cementu i

45 g tróchlorofluorometanu

Składnik 2.

320 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$.

200 g szybko wiążącego cementu i

3 g trójetiloaminy.

Każdy ze składników miesza się najpierw oddzielnie, po czym miesza się je oba razem w ciągu 15 sekund. Po upływie 34 sekund od rozpoczęcia mieszania masa ulega spienieniu i po upływie 52 sekund krzepnie. Otrzymany pianobeton zawiera 78% składników nieorganicznych i 17% ciągłej osnowy polimocznikowej, z czego 4% stanowi pozostałość izocyjanianową. Produkt jest bardzo odporny nawet na długotrwałe działania ognia, gdyż wydziela bardzo mało palnych gazów będących produktami pirolizy. Z osnowy polimocznikowej na powierzchni tworzy się warstwa węglowa, która silnie hamuje dalszy proces zwęglania. Jeżeli pianobeton ten wystawi się na działanie utleniającego płomienia na okres dłuższy od 1 godziny, to pozostaje czysto nieorganiczne, krzemianowe tworzywo piankowe, które również ma bardzo dobrą zdolność izolowania. Pozorny ciężar właściwy pianobetonu wynosi 406 kg/m^3 , a wytrzymałość na ściskanie $12,4 \text{ kG/cm}^2$.

Przykład XII.

Składnik 1.

150 g 30% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII).

40 g sulfonowanego poliiizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

40 g wyczerpująco chlorowanej parafiny, opisanego w przykładzie VII,

10 g fosforanu trój-(chloroetylowego),

180 g palonego wapna (tlenek wapnia),

40 g cementu portlandzkiego i

45 g tróchlorofluorometanu.

Składnik 2.

320 g 44% roztworu wodnego krzemianu sodowego o molowym stosunku $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$,

200 g szybko wiążącego cementu i

3 g trójetiloaminy.

Po spienieniu otrzymuje się produkt o cechach podobnych do cech produktu opisanego w przykładzie XI, ale różni się tym, że po spienieniu nagrzewa się silnie (do temperatury około 110°C) i intensywnie paruje. Po upływie 2 godzin od zakrzepnięcia produkt ma pozorny ciężar właściwy 594 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie $40,5\text{ kG/cm}^2$.

Przykład XIII.

Składnik 1.

150 g 30% roztworu pozostałości TDI w preparacie MDI (patrz przykład VII),

40 g sulfonowanego poliizocyjanianu opisanego w przykładzie I,

180 g palonego wapna (tlenek wapnia) i

35 g tróchlorofluorometanu.

Składnik 2.

220 g 44% wodnego roztworu krzemianu sodowego o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$,

2 g trójetiloaminy.

Składniki miesza się energicznie w ciągu 10 sekund i masę wlewa do papierowej formy. Spienianie ustaje po upływie 38 sekund od rozpoczęcia mieszania, a po upływie 55 sekund zaczyna się wydzielać para, przy czym produkt krzepnie. Otrzymuje się pianobeton o budowie bardzo równomiernej i o średniej wielkości komórkach. Po upływie 2 godzin od zakrzepnięcia tworzywo ma pozorny ciężar właściwy 193 kg/m^3 i wytrzymałość na ściskanie $9,8\text{ kG/cm}^2$. Przy twardnieniu produkt nieco rozszerza się, przy czym na powierzchni powstają małe rysy. Jeżeli jako wypełniacz wiążący wodę zamiast palonego wapna zastosuje się cement, wówczas wzrost objętości produktu jest mniejszy. Dobierając odpowiednio stosunek wapna do cementu można dowolnie uregulować stopień wzrostu objętości, np. tak aby wynosił on dokładnie zero.

Piankowe tworzywa wytworzone sposobem według wynalazku i zawierające wapno są bardzo odporne na działanie ognia również wtedy, gdy nie zawierają związków chlorowcowych. Jeżeli tworzywa takie wystawi się na działanie utleniającego płomienia w ciągu dłuższego czasu, to otrzymuje się nieorganiczny szkielet piankowego tworzywa.

Przykład XIV. 200 g poliizocyjanianu, otrzymanego z surowego produktu fosgenowania produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym i oddestylowanie takiej ilości dwuizocyjanianodwufenylometanu, że pozostałość ma w temperaturze 25°C lepkość 1700 cP (40,3% wagowych związków o 2 pierścieniach, 34,0%, wagowych związków o 3 pierścieniach i 25,7% wagowych poliizocyjanianów o większej liczbie pierścieni), miesza się z 200 g szybko wiążącego cementu i 20 g tróchlorofluorometanu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się mieszaninę 150 g szkła wodnego (44% wagowych substancji stałej, stosunek molowy $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$), 1,5 g trójetiloaminy, 0,2 g emulgatora (50% roztwór wodny soli sodowej sulfonowanej mieszaniny parafin o 10–14 atomach węgla, to jest preparat Mersolat K 30) i 100 g szybko wiążącego cementu.

Obie mieszaniny miesza się razem intensywnie w ciągu 15 sekund z pomocą szybkoobrotowego mieszadła i wlewa do papierowych form. Po upływie 48 sekund od zmieszania mieszanina zaczyna się pienić i po upływie dalszych 32 sekund twardnieje, dając twarde tworzywo piankowe nieorganiczno-organiczne o niezbyt regulowanej budowie komórek. Pozorny ciężar właściwy produktu wynosi 842 kg/m^3 , a jego wytrzymałość na ściskanie $116,5\text{ kG/cm}^2$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pianobetonu przez reakcję organicznego poliizocyjanianu z wodnym roztworem alkalicznego krzemianu, ewentualnie w obecności dodatkowych substancji, z n a m i e n n y t y m, że reakcji poddaje się mieszaninę, która w stosunku wagowym do całkowitej jej masy zawiera 10–80%, wodnego roztworu alkalicznego krzemianu, 10–80% organicznego poliizocyjanianu i 10–80% wiążących wodę substancji dodatkowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcji poddaje się mieszaninę zawierającą również środek pianotwórczy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również aktywator, przyspieszający reakcję izocyjanianu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również środek stabilizujący pianę i/lub środek utwardzający emulgowanie.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również organiczne dodatki hamujące palenie się.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również substancję polimeryczną.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również obojętny, nieorganiczny, rozdrobniony i/lub włóknisty materiał.
8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również obojętny, organiczny, rozdrobniony i/lub włóknisty materiał.
9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą również związki zawierające atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianem.
10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako krzemian alkaliczny stosuje się krzemian sodowy, w którym stosunek molowy $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wynosi od 1 : 1,6 do 1 : 3,3.
11. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako poliizocyjanian stosuje się poliizocyjanian zawierający grupy jonotwórcze.
12. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako poliizocyjanian zawierający grupy jonotwórcze stosuje się poliizocyjanian zawierający grupy kwasu sulfonowego i/lub grupy sulfonianowe.
13. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wiążący wodę wypełniacz stosuje się cement wodny, syntetyczny anhydryt, gips lub palone wapno.
14. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako środek pianotwórczy stosuje się chlorowco-węglowodór o temperaturze wrzenia niższej niż 100°C .
15. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aktywator stosuje się trzeciorzędową aminę.
16. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako obojętny materiał stosuje się włókna szklane.