

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97736

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.03.75 (P. 179061)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 16.10.1978

MKP C08g 22/34
C08g 51/50

Int. Cl.²C08G 18/16
C08K 5/51

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Aleksandra Hoffmann-Siczak, Stanisław Makarski, Sylwester Chybowski, Zofia Kubica, Krzysztof Rudnicki, Paweł Miller, Małgorzata Kubicka, Franciszek Szmajduch

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania samogasnących i niepalnych litych lub mikroporowatych tworzyw poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania samogasnących i niepalnych litych lub mikroporowatych tworzyw poliuretanowych stosowanych jako lakiery, kity, masy szpachlowe, powłoki, wykładziny lub elastomery.

Ze względu na szerokie możliwości stosowania tego rodzaju tworzyw poliuretanowych w budownictwie, okrętownictwie, przemyśle maszynowym, samochodowym, elektroizolacyjnym i innych dziedzinach konieczne stało się nadanie im cech samogaśnięcia lub niepalności.

Znany jest sposób nadawania ognioodporności powłokom poliuretanowym przez wprowadzenie związku fosforowego otrzymanego przez kondensację amidów kwasu karboksylowego np. akrylowego, metakrylowego itp. z hydroksymetyloamidem kwasu fosfonopropionowego.

Dla wytwarzania samogasnących poliuretanów stosuje się związki zawierające chlorowiec np. etery chlorobisfenoli z dodatkiem związku antymonu lub fosforu jako czynnika zwiększającego efekt samogaśnięcia.

Pośród reaktywnych związków obniżających palność pianek poliuretanowych znane są estry kwasu fosforowego zawierające fosfor lub jednocześnie fosfor i chlorowiec takie jak: trójhydroksypropylofosforan i hydroksyalkilopolifosforan. Zastosowanie tego typu związków do litych tworzyw poliuretanowych dało efekt samogaśnięcia dopiero przy ich dodatku w ilości 20—30% w

2

mieszaniu z poliuretanem. Przy takim udziale procentowym związku zmniejszającego palność można otrzymać tylko tworzywo nieelastyczne o twardości powyżej 70°ShA. Ujemną cechą wymienionych związków jest to, że nie mieszają się ze wszystkimi poliolami. Z ich udziałem trudno uzyskać jednorodne, stabilne w czasie mieszaniny poliolowe. Rozwarstwianie składników mieszaniny poliolowej wpływa ujemnie na jednorodność struktury poliuretanu.

Jako skuteczny związek zmniejszający palność poliuretanów zalecany jest dwuetylo -N,N-dwu/2-hydroksyetylo/aminometylofosforian. Przy użyciu tego związku nie osiągnięto dobrych wyników pod względem ograniczenia palności litych tworzyw poliuretanowych. Przy dodatku 20—30% w stosunku do mieszaniny z poliuretanem nie uzyskano nawet wyraźnego efektu samogaśnięcia. Ponadto związki te źle mieszają się z innymi poliolami, a szczególnie z polieterami, a tworzywa poliuretanowe z udziałem tych związków były niejednolite.

Jako addytywne związki zmniejszające palność bardzo zalecane są związki zawierające brom. Niewielki ich dodatek powinien zapewnić efekt samogaśnięcia lub niepalności. Jest to bardzo istotne, gdyż dodatek związków niereaktywnych z zasady obniża własności wytrzymałościowe poliuretanu. Ze związków bromowych do poliuretanów zalecane jest stosowanie trój-/2,3-dwubro-

mopropylu/-fosforanu. Jest to bromowany ester fosforowy zawierający około 70% bromu oraz 5% fosforu.

Przy użyciu bromowanych estrów fosforowych w ilości 4% w mieszaninie z poliuretanem uzyskano próbki samogasnące, natomiast przy użyciu 7–10% próbki niepalne.

Ze względu na dużą lepkość i gęstość estrów bromowych, ich złe mieszanie się z polioli, szczególnie polieterami pogarsza się rozlewność masy poliuretanowej. Zauważane też są miejscowe niejednorodności w strukturze próbek.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu samogasnących lub niepalnych litych lub mikroporowatych tworzyw poliuretanowych otrzymywanych w reakcji polioli zawierających aktywne wodory z izocyjanianami lub prepolimerem zawierającymi wolne grupy izocyjanianowe ewentualnie z udziałem napelnacza oraz w obecności katalizatora przy zastosowaniu związków niereaktywnych pochodnych kwasu fosforowego o ogólnych wzorach I, II, III w których R oznacza wodór lub rodnik alkilowy zawierający od 1–16 atomów węgla, n- liczbę całkowitą zawartą pomiędzy 0 a 3; R_1 , R_2 , R_3 jednakowe lub różne rodniki alkilowe zawierające od 1–16 atomów węgla, Ar rodnik aryłowy lub alkiloaryłowy w którym alkil zawiera od 1–9 atomów węgla, które wprowadza się do mieszaniny poliuretanowej łącznie ze składnikiem polioliowym względnie izocyjanianowym, lub jednocześnie w mieszaninie z polioli i izocyjanianami, w ilości od 2–50% w stosunku do poliuretanu.

Otrzymywanie tworzyw poliuretanowych sposobem według wynalazku polega na wymieszaniu składnika polioliowego z dodatkiem napelnacza, katalizatora, barwnika itp. z arylofosforanem i składnikiem izocyjanianowym w czasie kilku minut. Płynną masę poliuretanową wylewano w warstwie grubości 2–5 mm. Po związaniu składników poliuretanowych otrzymywano płytkę o wymiarach 200 × 200 mm, litą lub mikroporowatą w przekroju. Ilość katalizatora użyta do prób wynosiła przeciętnie 0,1–0,3% w stosunku do masy poliuretanowej. Związki te zastosowane w określonej ilości dla odpowiednio dobranego składu masy poliuretanowej gwarantują uzyskanie litego tworzywa poliuretanowego samogasnącego lub niepalnego o dobrych własnościach wytrzymałościowych.

Oprócz obniżenia palności bardzo ważną zaletą arylofosforanów jest całkowita ich mieszalność z polioli zarówno z poliestrami jak i polieterami. Dzięki niedużej lepkości spełniają jednocześnie rolę rozcieńczalnika, bardzo wydawnie poprawiają rozlewność masy poliuretanowej oraz gwarantują dobre odgazowanie masy w trakcie reakcji poliadycji izocyjanianów do polioli.

Arylofosforany mają zdecydowaną przewagę nad innymi inertnymi rozcieńczalnikami, jak ksylen, ftalan dwuoktylu, ftalan butylowo-benzylowy itp., nie wypacają się, gdyż są bardzo dobrze wchłaniane przez masę poliuretanową i napelnacz. Z próbki litego poliuretanu zawierającego 14% ftalanu dwubutylu mocno wypaca się roz-

cieńczalnik, natomiast próbka zawierająca 25% dwufenyloksy, lenylofosforanu nie wykazuje śladów wypacania. To samo odnosi się do przedmieszek z udziałem napelnacza i rozcieńczalnika.

Przedmieszki z udziałem arylofosforanu po upływie kilku tygodni magazynowania nie wykazują śladu sedymentacji napelnacza mineralnego, gdy tymczasem w przedmieszce z udziałem ftalanu dwubutylu napelnacz opada na dno już po 24 godzinach.

Przykłady z zastosowaniem arylofosforanów jako związków zmniejszających palność i uzyskane wyniki ograniczenia palności częściowo zestawiono w tabeli I.

Przykład I. Miesza się następujące składniki: 80 g poliestrów o L_{OH} 200, 70 g mączki kwarcowej, 15 g dwufenyloksylenylofosforanu, 0,25 g katalizatora metaloorganicznego, 4 g barwnika nieorganicznego.

Wyżej wymienioną mieszaninę zawierającą składnik polioliowy miesza się przez 3 sek. z 65 g prepolimeru zawierającego 23% grup NCO. Płynną masę poliuretanową wylewa się na folię polietylenową ograniczoną ramką 200 × 200. Masa rozlewa się samoczynnie. Po upływie kilku godzin masa zestala się. Po 24 godzinach zdejmuje się z folii płytkę grubości kilku mm, która w przekroju jest lita, bez por. Po upływie tygodnia przeprowadza się badania wytrzymałościowe i ocenę palności. Sprawdzenie stopnia palności dokonuje się według PN-66/B-89003. Do oceny palności przycina się 5 pasków o wymiarach 100 × 20 mm. Otrzymane tworzywo poliuretanowe ma własności samogasnące.

Własności fizyko-mechaniczne tworzywa:

wytrzymałość na rozciąganie	— 28,3 kg/cm ²
wydłużenie względne	— 150%
wydłużenie trwałe	— 0%
twardość	— 54°ShA
rozdzierność	— 12,1 kg/cm

Przykład II. Miesza się następujące składniki: 50 g polieteru o L_{OH} 240, 65 g mączki kwarcowej, 0,15 g katalizatora metaloorganicznego, 3 g barwnika nieorganicznego. Mieszaninę tę zawierającą składnik polioliowy miesza się 3 sek ze składnikiem izocyjanianowym, na który składa się 70 g prepolimeru zawierającego 16% grup NCO oraz 40 g dwuksylenylofenylofosforanu. Po wymieszaniu składnika polioliowego z izocyjanianowym otrzymuje się płynną masę poliuretanową, którą wylewa się na folię polietylenową. Czas wiązania masy i oceny taki jak podano w przykładzie I.

Otrzymane tworzywo jest mikroporowate, niepalne i ma następujące własności fizyko-mechaniczne:

wytrzymałość na rozciąganie R_t	— 166,9 kg/cm ²
wydłużenie względne	— 25%
wydłużenie trwałe	— 2,5%
twardość	— 91°ShA

Przykłady od III—XXI przedstawiono w tabeli I.

Tabela I

Nr przykłądu	Poliol			Izocyjanian			Napełniacz	Arylofosforan		
		L _{OH}	g	rodzaj	% NCO	g	g	rodzaj	g	% pu
III	mieszanina poliestrów	200	80	prepolimer na TDI	23	65	70	dwufenyloksylenylofosforan	—	—
IV	"	200	80	"	23	65	70	"	5	3
V	"	200	80	"	23	65	80	"	25	15
VI	"	200	80	"	23	65	85	"	40	20
VII	"	200	80	"	23	65	90	"	60	30
VIII	"	200	80	"	23	65	100	"	85	37
IX	poliester	50	100	"	21	20	60	dwufenylooktylofosforan	5	4
X	"	50	100	"	21	20	60	"	15	11
XI	mieszanina poliestrów	200	70	"	13	80	70	dwuoktylobutylofosforan	20	12
XII	"	200	70	"	11	110	100	"	30	20
XIII	"	200	70	"	11	100	—	"	30	15
XIV	mieszanina poliestrów	340	50	"	13	100	70	trójksylenylofosforan	30	17
XV	"	340	50	MDI	30	50	80	"	30	23
XVI	"	340	50	prepolimer na TDI	21	75	90	"	35	22
XVII	"	340	50	MDI	30	50	—	"	40	28
XVIII	"	250	100	prepolimer	10	20	90	dwuksylenylofenylofosforan	15	11
XIX	poliester	240	50	MDI	30	35	65	"	30	24
XX	mieszanina poliestru z polietere-m	200	60	prepolimer na TDI	11	90	60	dwufenyloheksylofenylofosforan	40	21
XXI	mieszanina poliestru z polietere-m	150	60	"	11	70	60	"	30	19

Tabela II

Nr przykłądu	Własności prób					Ocena palności		
	Rr kg/cm ²	wydłużenie względne	trwałe	twardość ShA	rozdzierność kg/cm	palna	samogasn.	nie-palna
III	40,3	160	0	65	27,9	+	—	—
IV	38,5	175	0	65	24,4	—	+	—
V	26,0	175	2,5	51	13,0	—	+	—
VI	21,2	200	2,5	47	11	—	+	—
VII	18,2	200	2,5	41	8	—	—	+
VIII	10,9	155	2,5	31	6,2	—	—	+
IX	13,4	150	2,5	38	6,2	—	+	—
X	12,7	200	2,5	35	5,7	—	+	—
XI	26,0	250	2,5	46	10,3	—	+	—
XII	16,0	235	2,5	33	5,3	—	+	—
XIII	15,5	408	5	30	8,9	—	+	—
XIV	40,6	100	2,5	75	21,6	—	+	—
XV	119	25	2,5	95	—	—	—	+
XVI	53,4	75	2,5	80	—	—	—	+
XVII	132	25	2,5	91	6,6	—	—	+
XVIII	35	150	5	55	11,8	—	+	—
XIX	175,3	25	2,5	9	79,8	—	—	+
XX	30,6	75	0	57	11,0	—	—	+
XXI	19,8	91	0	57	5,4	—	+	—

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania samogasnących lub niepalnych litych lub mikroporowatych tworzyw poliuretanowych otrzymywanych w reakcji polioli zawierających aktywne wodory z izocyjanianami lub prepolimerami zawierającymi wolne grupy izocyjanianowe ewentualnie z udziałem napełniacza oraz w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako związki zmniejszające palność tworzyw poliuretanowych stosuje się związki o ogólnych wzorach I, II i III w których R oznacza wodór

lub rodnik alkilowy zawierający od 1—16 atomów węgla, n — liczbę całkowitą, zawartą pomiędzy 0—3, R₁, R₂, R₃ jednakowe lub różne rodniki alkilowe zawierające od 1—16 atomów węgla, Ar rodnik aryłowy lub alkiloaryłowy gdzie alkil zawiera od 1—9 atomów węgla, które wprowadza się do mieszaniny poliuretanowej łącznie ze składnikiem polioliowym względnie izocyjanianowym, lub jednocześnie w mieszaninie z poliolami i izocyjanianami, w ilości od 2—50% w stosunku do poliuretanu.

