



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 891

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 21 11 78

(21) PV 7600-78

(51) Int. Cl.³ C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 01 01 83

(75)

Autor vynálezu VAŠÁTKO EDUARD, PRAHA

(54) Polyuretanové hmoty se sníženou hořlavostí

1

Vynález řeší polyuretanové hmoty se sníženou hořlavostí použitelné především pro výrobu stavebních dílců a dalších součástí ve stavebnictví a v průmyslu.

I když v ČSSR v současné době chybí surovinová základna pro výrobu polyuretanů a jejich složek, dosahuje jejich použití i přesto značného rozšíření v řadě oborů národního hospodářství. Vedle lepidel je nejčastěji užívána především elastická i tuhá pěna, a to v nábytkářském průmyslu, pro izolační účely, jako sendvičová jádra v kompozitních materiálech atd.

V zahraničí se používají polyuretanové pěny především pro stavebnictví, kde tvoří značnou část tepelných izolací jak při výstavbě rodinných domků tradičním způsobem, tak i pro výrobu velkorozměrových stavebních dílců průmyslové i občanské výstavby. Oblasti, ve kterých je používáno lehčených pěn, se stále rozšiřují.

Podstatnou nevýhodou těchto materiálů, která brání ještě rychlejšímu rozvoji těchto hmot, je především jejich snadná hořlavost a vznětlivost. Vedle rychlého rozšíření požáru: po povrchu sebou přináší i další nebezpečí, tvorbu značného množství prudce jedovatých plynů, vznikajících rozkladem jedné z hlavních složek hmoty, tj. isokyanátu.

Z toho důvodu jsou tyto materiály značným nebezpečím i tam, kde se dnes bez nich již nelze prakticky obejít, např. v bytovém interiéru, různých typech dekoračních tkanin a ča-

200 891

louněném nábytku. Proto se již od počátku vývoje těchto materiálů souběžně zabývá řada výzkumných pracovišť a výrobců i způsoby, jak tyto negativní vlastnosti omezit nebo zmírnit.

Nejčastěji se provádí snižování hořlavosti lehčených polyuretanových hmot buď přidáváním reaktivních retardérů do některé nebo do všech složek, tj. do polyolefinu nebo do isokyanátu, nebo se do těchto složek přidávají retardéry aditivní.

Jako reaktivních retardérů se obvykle využívá běžných systémů na bázi halogenů, resp. radikálových reakcí při synergickém působení dalších sloučenin, např. v kombinaci s antimonem, sloučeninami fosforu, boru a dalších prvků. Jako dalšího retardačního systému je užíváno samostatně sloučenin fosforu, nejčastěji organofosfátů, v literatuře však byly popsány retardační účinky fosforových sloučenin libovolné valence. Obvykle se užívá pro polyuretanové hmoty trichloretylfosfátu, případně trihalogenarylfosfáty; (řadu těchto retardérů je uváděno na trh např. pod značkou Celluflex). Mezi další, reaktivní systémy patří například halogenový toluendiisokyanát - obvykle monobromdiisokyanát, právě tak se používá chlorovaných polyesterů nebo polyeterů jako výchozí složky. K aditivním systémům je možno řadit aplikaci halogenparafinů, práškového PVC v kombinaci s antimontrioxydem, antimontrichlorid, benzylbromid, chlorovaný polyisobutylene, trichlorfluormetan atd. V zahraničí se z těchto systémů často užívá např. chlorparafin zn. Cereclor[®] 65 L a řada dalších. Mezi další látky, užívané jako aditiva s menší účinností, než výše jmenované systémy lze uvést např. škrob, urodifikované celulosy i metylcelulosu např. podle US patentu č. 3.956.202 atd. Funkce těchto posledních systémů spočívá však spíše ve vytváření objemných karbonisujících zbytků a tzv. "wall-efektu" a je proto zřetelně nižší. V posledních letech byl vyvinut ve Francii i systém, který zavádí jako aditivum do lehčeného polyuretanu drcené pěnové sklo. Toto aditivum působí podobně jako předcházející retardéry a podle dosavadních informací je s ním dosahováno poměrně dobrých výsledků.

Žádný z uvedených retardačních systémů však nemůže zcela zabránit hoření lehčených PU hmot a zejména rychlému šíření plamene po povrchu, značným úbytkům hmoty a odkapávání u elastomerních typů. Lehčené polyuretanové pěny totiž obsahují poměrně značné procento vzduchu a mimo to vlastní hmota rychle tepelně degraduje a rozkládá se již při relativně nízkých teplotách. Dochází proto jednak k různě rychlému odhořívání (podle typu použitého retardačního systému), mimo to však i k tvorbě značného množství kouřových zplodin s vysokým podílem HCN a CO. Vysokou toxicitu a značný objem těchto plynů většina retardačních systémů dále zvyšuje v důsledku vzniku volných halogenů a jejich sloučenin (např. SbOCl, HCl atd.), což vytváří silně toxickou a v řadě případů i silně agresivní směs, která vytváří pro živý organismus podstatně větší nebezpečí, než samotný požár. Řešením se proto u těchto materiálů zdá být pouze systém, který brání hlubšímu rozkladu materiálu a omezuje hoření a zejména i rychlost hoření na povrchu.

Jedno z takových řešení nabízí i retardační systém podle vynálezu. Jeho podstatou je formulace polyuretanové hmoty, která na každých 100 hmotnostních dílů základní směsi polyolefinů a isokyanátů obsahuje 20 až 60 hmotnostních dílů směsi s obsahem 5 až 20 hmotnost-

ních dílů melaminu a/nebo terciárního aminu, např. hexametylentetraminu, 8 až 30 hmotnostních dílů pentaerytritolu a/nebo sorbitu, manitu či arabitu, 10 až 40 hmotnostních dílů amoniumfosfátu a/nebo alkyl či arylfosfátů a nejvýše 20 hmotnostních dílů škrobu, dextri-
nu a/nebo karboxymetylcelulosy. Velikost aditivních pevných částic ve směsi nesmí přesáhnout 200 mikronů.

Výše uvedená směs aditiv se přidává do jedné z obou složek, nejlépe do polyolefinu, lze ji však přidávat do obou částí materiálu před zpracováním. Při vypěňování se jemné částice směsi v produktu dokonale rozptýlí, protože směs je velmi lehká a nemá tixotropní účinky. Při správném poměru, který je třeba volit podle objemové hmotnosti konečného výrobku pak obsahuje výsledná pěna dostatečné množství jednotlivých složek směsi tak, aby řádně plnila svoji funkci.

Funkce úpravy podle vynálezu spočívá v tom, že jednotlivé složky aditiv reagují v průběhu tepelného rozkladu s polyolefinem a vytvářejí vysokou uhlíkatou pěnu, která obalí hořící produkt a zcela zamezí přístupu kyslíku. Tím se hoření postupně zpomalí, až úplně zastaví. Chemismus reakce spočívá v tom, že se nejprve rozkladem fosfátu uvolní kyselá složka, která katalyticky působí na karbonisaci polyolefinu při současném uvolňování velkého množství plynů z nadouvadla, kterým je terciární amin nebo melamin. Pental, resp. vícemocný alkohol a uhlohydrát působí synergicky a současně jako donor uhlíku. Synergicky působí - po splnění své základní funkce - i sloučeniny fosforu.

Při tepelném namáhání takto modifikované polyuretanové pěny se sice materiál na povrchu zpočátku zapálí, odhořívá však pouze krátkou dobu a to tak dlouho, než se na povrchu zkoncentruje účinné množství jednotlivých složek. Tyto složky potom začnou spolu vzájemně reagovat a vytvářet vlastní pěnový, nehořlavý a tepelně dobře izolující obal. Při zkouškách tohoto systému bylo při vyšších koncentracích aditiv skutečně pozorováno, že povrch dílce začne zpočátku ubývat, v určitém okamžiku se však opět začne dotvářet pěna, která zčásti úbytek znovu vyrovná. Tato krusta je však již natolik zuhelnatělá, že další hoření nedovolí. Při delším tepelném namáhání se sice i v této krustě vytvoří trhliny, kterými unikají plyny ze hmoty pod povrchem, značně se však změní chemismus hoření a složení těchto plynů a klesá i jejich toxicita.

V popsané funkci spočívá i výhoda takto retardovaného materiálu. U běžně retardovaných lehčených hmot totiž vlivem vyšší teploty plamene dojde vždy k prohoření dílce, což je nebezpečné mj. i proto, že se oheň může rozšířit na materiály, které jsou uloženy za tímto dílcem. Při řešení podle vynálezu však účinné složky přibývá úměrně s teplotou, pěna se nahrazuje i při mechanickém porušení povrchové bariéry, protože se retardér neustále doplňuje z vnitřních vrstev a k prohoření již při malých tloušťkách lehčené pěny nedojde. Při zkouškách byly zkoušeny desky o tloušťkách 50 mm při testech podle platných československých standartů pro stavebnictví. Ani po deseti minutách tepelného namáhání plamenem o teplotě 1100 °C nedošlo k prohoření desky z takto zhotovené pěny, která měla hmotnost cca 30 kg/m³. Ke zkoušce byla užita pěna SYSpur.

200 891

Jako každé aditivum, bude uvedená směs působit určité potíže při zpracování u vysokotlakých vypěňovacích strojů, pracujících na principu vysokotlakého hydrodynamického směšování komponent. Zkouškami bylo zjištěno, že u těchto zařízení lze použít plnění těmito složkami nejvýše do 40 hmot. %. Vhodnější jsou proto pro přípravu pěn s vysokým stupněm bezpečnosti proti ohni stroje na odlišných principech, případně taková zařízení, která mohou přidávat aditivum do směsi až po smíchání obou komponent.

Fyzikálně-mechanické parametry vzniklých pěn s aplikací navržené směsi se u zkoušných systémů SYSpur snížily ve srovnání s nemodifikovanými typy v průměru cca o 10 %. Je však zřejmé, že vlastnosti vzniklých výrobků budou přímo závislé na způsobu zpracování a typu použitých surovin, objemové hmotnosti dílců atd.

Funkci uvedeného systému ukazují názorně následující příklady:

Příklad 1

Do kombinace polyesterové pryskyřice na bázi kyseliny fumarové a 4,4 - diisokyanátu-fenylmetandiisokyanátu /MDI/ bylo přidáno 20 hmot. dílů směsi s následujícím složením:

melamin	8 hmot. dílů
škrob	10 hmot. dílů
pentaerytritol	16 hmot. dílů
monoamoniumfosfát	20 hmot. dílů

Směs byla důkladně homogenisována, nejprve v polyolové složce a teprve potom byl přidán isokyanát. Hmota byla zkoušena podle ČSN 73 0853/71 a projevila plnou samozhášivost.

Příklad 2

Polyuretanová hmota SYSpur SH 4055 byla upravena 60 % hmot. díly směsi, o složení 15 hmot. dílů hexametylentetraminu, 12 hmot. dílů sorbitu a 20 hmot. dílů směsného triarylfosfátu /Reofos 95 - Geigy VK/. Směs byla řádně homogenizována a upravena do formy. Hmota prokázala plnou samozhášivost ve smyslu platné ČSN.

Příklad 3

Do polyesterové pryskyřice (typu Baydur - NSR) bylo vmícháno 38 hmot. dílů směsi obsahující 12 hmot. dílů melaminu, 10 hmot. dílů pentaerytritolu a 25 hmot. dílů diamoniumfosfátu a 20 hmot. dílů karboxymethylcelulose. Po homogenizaci byla směs všech složek smíchána se 4,4 - diisokyanát-fenylmetandiisokyanátem (MDI) opět zhomogenizována a vpravena do formy. Výsledný produkt byl zkoušen podle metody ASTM D 2863/70 metodou kyslíkového indexu. Vzorek dosáhl LOI v hodnotě 37.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyuretanové hmoty se sníženou hořlavostí, vyznačené tím, že na 100 hmotnostních dílů základní směsi polyolefinů a isokyanátů obsahují 20 až 60 hmotnostních dílů směsi s obsahem 5 až 20 hmotnostních dílů melaminu a/nebo terciárního aminu např. kexametylentetraminu, 8 až 30 hmotnostních dílů pentaerytritolu a/nebo manitu, sorbitu či arabitu, 10 až 40 hmotnostních dílů amoniumfosfátu a/ nebo alkyl či arylfosfátů a nejvýše 20 hmotnostních dílů škrobu, dextrinu nebo karboxymethylcelulosy, přičemž velikost aditivních částic nesmí přesáhnout 200 mikrometrů.