

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

140 288

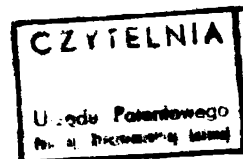
Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 84 04 10 (P. 247 146)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 88 03 30



Int. Cl.⁴ C08G 63/76

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ewa Kicko-Walczak, Jakub Giermasiński
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA TRUDNO PALNYCH WYROBÓW Z NIENASYCONYCH ŻYWIC POLIESTROWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trudno palnych wyrobów nienasyconych żywic poliestrowych przez wprowadzenie antypirenu i innych dodatków oraz utwardzenie przez polimeryzację rodnikową. Wyroby te mają postać tworzyw wzmocnionych, wyprasek z tłoczywa termoutwardzalnego, powłoki lakierowej, powłoki grubowarstwowej lub odlewu. Znane sposoby wytwarzania trudno palnych wyrobów z nienasyconych żywic poliestrowych polegają albo na użyciu nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej chlor lub brom wbudowany do poliestru nienasyconego lub do monomeru albo na wprowadzeniu antypirenu do nienasyconej żywicy poliestrowej, w której jeden z podstawowych składników ewentualnie zawiera wbudowany chlor lub brom. Jako antypireny wprowadza się związki zawierające wbudowany chlor, brom i fosfor, jak polichlorek winylu, chloroparafiny, pięciobromoetylobenzen, fosforan tris /2-chloroetylawy/ i fosforan tris (2,3-dwubromopropylowy/. Ewentualnie wprowadza się dodatkowo antypireny pomocnicze, jak trójtlenek antymonu lub pięciotlenek antymonu, które działają synergicznie w połączeniu ze związkami chloru i bromu. Inny znany sposób polega na wprowadzeniu dużej ilości związków nieorganicznych o znacznej zawartości wody krystalicznej, jak uwodniony tlenek glinu i uwodniony boran cynku.

Uzyskanie wymaganego zmniejszenia palności przez wbudowanie chloru lub bromu do jednego z podstawowych składników nienasyconej żywicy poliestrowej jest możliwe pod warunkiem wprowadzenia znacznej ilości jednego z tych pierwiastków. Trzeba więc używać skomplikowanych związków chemicznych o dużej zawartości chloru lub bromu, co utrudnia syntezę poliestru nienasyconego i wpływa niekorzystnie na własności żywicy po utwardzeniu. Użycie tlenków antymonu jest niepożądane z uwagi na ich toksyczne własności, toksyczne własności ma także wiele innych antypirenów, jak pięciobromotoluen i fosforan tris /2,3-dwubromopropylowy/. Estry kwasu fosforowego często utrudniają utwardzanie, a poza tym zmniejszają odporność na hydrolizę. Związki zawierające wodę krystalizacyjną trzeba wprowadzać w tak dużej ilości, że bardzo utrudnia to laminowanie maty lub tkaniny z włókien szklanych żywicą poliestrową.

Nieoczekiwanie okazało się, że wielu spośród wymienionych powyżej niedogodności unika się, jeżeli trudno palne wyroby z nienasyconych żywic poliestrowych wytwarza się przez wprowadzenie antypirenu i innych dodatków oraz utwardzenie przez polimeryzację rodnikową, jeżeli jako antypireny wprowadza się trudno rozpuszczalne w wodzie sole melaminy. Korzystnie stosuje się sole melaminy z kwasem izocyjanurowym, borowym, szczawiowym i z kwasami fosforowymi. Sole te otrzymuje się na ogół w łatwy sposób przez ogrzewanie melaminy z odpowiednim kwasem w roztworze wodnym, przy czym w celu otrzymania izocyjanuranu melaminy wychodzi się z kwasu cyjanurowego. Stosuje się sole zawierające melaminę i kwas w różnych stosunkach molowych. Korzystnie stosuje się te sole w postaci hydratów. Jako sól melaminy (M) z kwasem izocyjanurowym (KIC) stosuje się związki $M.KIC \cdot H_2O$ i $M.KIC$. Jako sól melaminy z kwasem borowym stosuje się np. związek $3M \cdot 2H_3BO_3$. Jako sól melaminy z kwasem szczawiowym stosuje się np. związki $M./COOH/2$ i $M.2/COOH/2$. Sole melaminy i sposoby ich otrzymywania są opisane np. w następujących publikacjach: Rehnelt K., Monatsh. Chem. 84, 257 (1953); Bann B., Miller S.A., Chem. Rev. 58, 131 (1958).

Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się różne związki melaminy z kwasem ortofosforowym (korzystnie 1:1 lub 3:2 molowo), pirofosforowym (korzystnie 2:1 molowo), metafosforowym (korzystnie 1:1 molowo) oraz z kwasami polifosforowymi i ich hydraty, zwłaszcza związki opisane w publikacjach: Volfkovic S.I. i in., Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 20 (1979); Wolfkowitz S.I. i in., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Chim. Nauk. 1946, 571. Korzystnie stosuje się pirofosforan $2M.H_4P_2O_7$ i dwuortofosforan $3M.2H_3PO_4 \cdot H_2O$ opisany w publikacji: Rehnelt K., Monatsh. Chem. 84, 257 (1953). Sole melaminy stosowane w sposobie według wynalazku są trudno rozpuszczalne w wodzie; w temperaturze $20^\circ C$ rozpuszczalność niektórych z tych związków jest następująca: $M./COOH/2 \dots 0,13 \%$; $M.HPO_3 \dots 0,09 \%$; $M.H_3PO_4 \dots 0,35 \%$; $2 M.H_4P_2O_7 \dots 0,09 \%$. Wymienione trudno rozpuszczalne w wodzie sole melaminy wprowadza się do żywicy poliestrowej w postaci proszku.

W sposobie według wynalazku stosuje się różne znane nienasycone żywice poliestrowe, których głównymi składnikami są poliestr nienasycony i monomer sieciujący. Stosuje się poliestry nienasycone złożone z reszt kwasu maleinowego i fumarowego, reszt glikolu, jak glikol etylenowy, 1,2-propylenowy, dwumetylenowy, dwupropylenowy i neopentylowy, a także etoksylovany i propoksylovany dian, oraz z reszt kwasu dwukarboksylowego, jak kwas ftalowy, izoftalowy, tereftalowy, adypinowy i kwas pochodzący od adduktu dienowego bezwodnika maleinowego z butadienem, cyklopentadienem, antracenenem i β -naftolen. Jako poliestr nienasycony można też stosować produkt addycji kwasu metakrylowego do żywicy epoksydowej.

Jako monomer sieciujący stosuje się zwłaszcza styren, a także p-metylostyren, metakrylan metylu i dwumetakrylan glikolu trójetylenowego. Poliestr nienasycony może też zawierać wbudowane atomy chloru lub bromu, na przykład w postaci reszt kwasu czterobromoftalowego, kwasu HET, reszt glikolu dwubromoneopentylowego lub glikolu pochodzącego od epichlorohydryny. Stosuje się ewentualnie monomer sieciujący zawierający wbudowany chlor lub brom, jak chlorostyreny i bromostyreny. Sole melaminy wprowadza się według wynalazku do poliestru nienasyconego przed utwardzaniem, uzyskując trwałą zawiesinę sproszkowanej soli melaminy w ciekłej żywicy poliestrowej. Jeżeli składniki żywicy poliestrowej nie zawierają wbudowanego chloru lub bromu, to na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej wprowadza się korzystnie 10-50 części wagowych soli melaminy. Jeżeli składniki żywicy poliestrowej zawierają związany chemicznie chlor lub brom, zwłaszcza w ilości powyżej 20 % wagowych chloru lub powyżej 12 % wagowych bromu, to na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej wprowadza się korzystnie 5-30 części wagowych soli melaminy. Jednakże użycie większej ilości soli melaminy jest w tym wypadku również celowe, gdy zamierza się uzyskać wyroby o szczególnie małej palności.

W celu wytworzenia trudno palnych wyrobów utwardza się nienasyconą żywicą poliestrową, do której wprowadzono nierozpuszczalną w wodzie sól melaminy i ewentualnie inne dodatki, przez polimeryzację rodnikową, którą inicjuje się za pomocą nadtlenuków lub wodoronadtlenków, korzystnie w obecności przyspieszaczy, jak trzeciorzędowe aminy alifatyczno-aromatyczne, sole kobaltu i sole wanadu. Inicjowanie może się też odbywać przez zastosowanie

promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego, przy czym do żywicy wprowadza się odpowiednie uczulacze. Można poza tym stosować promieniowanie o dużej energii, jak promienie lub strumień elektronów.

Wyroby według wynalazku wytwarza się na przykład przez przesycenie włókien szklanych w postaci rowingu, maty lub tkaniny żywicą poliestrową zawierającą sole melaminy i inne dodatki i następnie utwardzenie. W ten sposób uzyskuje się trudno palne wyroby laminatowe. Inny typ wyrobu - trudno palne grubowarstwowe bezspoinowe wykładziny podłogowe - wytwarza się przez wprowadzenie soli melaminy i innych dodatków, jak proszkowe napełniacze nieorganiczne, do żywicy poliestrowej, wylanie na podłoże betonowe i utwardzenie. Trudno palne powłoki lakierowe, zwłaszcza na podłożu drewnianym lub drewnopodobnym, wytwarza się według wynalazku przez wprowadzenie soli melaminy i innych dodatków do ciekłej bezrozpuszczalnikowej lakierniczej żywicy poliestrowej, naniesienia na podłoże i utwardzenie. Trudno palne wypraski z termoutwardzalnych tłoczyw poliestrowych wytwarza się według wynalazku przez wprowadzenie soli melaminy i innych dodatków do nienasyconej żywicy poliestrowej i utwardzenie w formie w podwyższonej temperaturze.

P r z y k ł a d I. Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy poliestrowej Polimal 109 zawierającej 36 % styrenu wprowadza się 25 g monohydratu dwuortofosforanu melaminy ($3M.2H_3PO_4.H_2O$), 3g utwardzacza - 40-procentowego roztworu nadtlenu metyloetyloketonu we ftalanie dwumetylowym i 0,4g przyspieszacza - roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1 % Co, po czym następuje utwardzenie. Utwardzona żywica ma wskaźnik tlenowy 0,25, podczas gdy utwardzona w analogiczny sposób żywica poliestrowa bez dodatku soli melaminy ma wskaźnik tlenowy 0,18.

P r z y k ł a d II. Mieszaninę, jak w przykładzie I, zawierającą poza tym 0,1g parafiny, wylewa się dwiema warstwami co 30 minut na powierzchnię płyty drewnianej. Po utwardzeniu uzyskuje się matową twardą powłokę o grubości 0,6 mm. Powłoka zapala się od bezpośredniego płomienia gazowego, lecz gaśnie prawie natychmiast po usunięciu płomienia gazowego.

P r z y k ł a d III. Do 1000 g maleinowo-ftalowo-epichlorohydrynowej żywicy poliestrowej Polimal 160 zawierającej 31 % styrenu wprowadza się 250 g soli melaminy jak w przykładzie I. Dodaje się 30g utwardzacza i 4g przyspieszacza jak w przykładzie I. Utwardzona żywica ma wskaźnik tlenowy 0,32. Ciekłą żywicą z wymienionymi dodatkami oraz z dodatkiem 45g Sb_2O_3 na 1000g żywicy przesyca się matę szklaną, uzyskując po utwardzeniu laminat poliestrowo-szklany o zawartości 28 % włókien szklanych. Laminat zapala się z trudem od płomienia gazowego i gaśnie praktycznie natychmiast po usunięciu płomienia gazowego.

P r z y k ł a d IV. Sporządza się termoutwardzalne tłoczywo poliestrowe przez zmieszanie 1000g żywicy poliestrowej Polimal 160, 10g nadtlenu dwukumylowego, 700g ciętego włókna szklanego, 30g tlenku magnezu, 750g kaolinu, 30g stearynianu cynku i 300g dwuszcza-wianu melaminy $M.2/COOH/2$. Wypraski z tego tłoczywa wykonuje się przez prasowanie w temperaturze $150^{\circ}C$ pod ciśnieniem 10 MPa, stosując czas prasowania 50 s na 1 mm grubości wypraski. Wypraski zapalają się z trudem od płomienia gazowego i gasną prawie natychmiast po usunięciu płomienia gazowego.

P r z y k ł a d V. Sporządza się mieszaninę 1000g żywicy poliestrowej Polimal 109 jak w przykładzie I, 30g 50-procentowej pasty nadtlenu benzoilu we ftalanie dwubutylowym, 3g dwumetyloaniliny, 800g mączki kwarcowej i 400g pirofosforanu melaminy $2M.H_4P_2O_7$. Mieszaninę tę wylewa się na podłoże betonowe. Uzyskuje się powłokę o grubości 12 mm, która zapala się z trudem od płomienia gazowego i gaśnie praktycznie natychmiast po usunięciu tego płomienia.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania trudno palnych wyrobów z nienasyconych żywic poliestrowych przez wprowadzenie antypirenów i innych dodatków i następnie polimeryzację rodnikową, z n a m i e n n y t y m, że jako antypireny stosuje się trudno rozpuszczalne w wodzie sole melaminy, korzystnie z kwasami fosforowymi, z kwasem borowym, izocyjanurowym lub szczawiowym, zwłaszcza hydraty tych soli.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 10-50 części wagowych soli melaminy na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej, której składniki nie zawierają wbudowanego chloru lub bromu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 5-30 części wagowych soli melaminy na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej, której składniki zawierają związany chlor lub brom, zwłaszcza powyżej 20 % wagowych chloru lub powyżej 12 % wagowych bromu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako sól melaminy z kwasem fosforowym stosuje się metafosforan melaminy, korzystnie zawierający 1 mol melaminy na 1 mol HPO_3 , pirofosforan melaminy, korzystnie zawierający 2 mole melaminy na 1 mol $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i ortofosforan melaminy, korzystnie zawierający 1 mol melaminy na 1 mol H_3PO_4 lub 3 mole melaminy na 2 mole H_3PO_4 .

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się sól melaminy z kwasem izocyjanurowym, zawierającą melaminę i kwas izocyjanurowy w stosunku molowym 1:1, korzystnie monohydrat tej soli.