



FI 000105102B



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 105102 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

15.06.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08G 63/692, C07F 9/53, C08K 5/5397,
C09K 21/12

(21) Patentihakemus - Patentansökning

921283

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

25.03.1992

(24) Alkupaiva - Löpdag

25.03.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

28.09.1992

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

27.03.1991 GB 9106505 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Schendzielorz, Michael Christoph, Avenue Jean Monnet 1, 1348 Ottignies, Louvain-la-Neuve, BELGIA, (BE)
2 •Slabbinck, Marijke Daniel Florida, Avenue Jean Monnet 1, 1348 Ottignies, Louvain-la-Neuve, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Tultapidättävä koostumus
Eldbeständig komposition

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 1923937 (C07F 9/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tultapidättävä koostumus, joka on käyttökelpoinen polymeerien tekemisessä tultapidättäväksi kopolymeroimalla lähtömonomeerien kanssa, joka koostumus käsittää halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin, joka saadaan saattamalla polyhydroksifosfiiniyhdiste (A) reagoimaan halogenoidun polykarboksyyliyhdisteen (B) kanssa sellaisessa suhteessa, että saadussa polyesterissä on kaksi tai useampia hydroksyyli-ryhmiä, mitä valinnaisesti seuraa reaktiivinen monifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen (C) kanssa, joka yhdiste (C) on reaktiivinen halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin hydroksyyli-ryhmien suhteen.

Uppfinningen avser en brandhindrande komposition, vilken är användbar vid görande av polymerer brandhindrande genom sampolymerisering med utgångsmonomererna, vilken komposition omfattar en halogenerad, fosforhaltig polyester, vilken erhålls genom omsättning av en polyhydroxifosfonförening (A) med en halogenerad polykarbonförening (B) i ett sådant förhållande, att den resulterande polyestern innehåller två eller fleral hydroxylgrupper, valfritt följt av omsättning med en multifunktionell organisk förening (C), vilken förening (C) är reaktiv i förhållande till hydroxylgrupperna i nämnda halogenerade, fosforhaltiga polyester.

Tultapidättävä koostumus

Keksintö koskee tultapidättävää koostumusta, joka on käyttökelpoinen tekemään polymeerit tultapidättäviksi kun se kopolymeroidaan lähtömonomeerien kanssa. Lisäksi keksintö koskee polymeerikoostumuksia, jotka on tehty tultapidättäviksi lisäämällä tehokas määrä tultapidättävää koostumusta reaktioseokseen polymeerin valmistuksen aikana, samoin kuin sellaisia polymeerikoostumuksia sisältäviä polymeerituotteita, jotka on tehty tultapidättäviksi keksinnön mukaisesti.

Koska päivittäissovellutuksissa käytetään yhä enemmän polymeerejä, ovat palovaatimukset tulleet ankarimmiksi. Sen johdosta kiinnostus yhdisteisiin tai koostumuksiin, jotka tekevät kyseiset sovellutukset (ts. niiden valmistukseen käytetyt polymeerit) paremmin tultapidättäviksi, on lisääntynyt. Esimerkiksi polyuretaanivaahdon (soveltuu mm. eristetarkoituksiin) tekemiseksi paremmin tultapidättäväksi opetetaan US-patenttijulkaisussa 4 343 914 lisäämään hartsikoostumukseen tehokas määrä tiettyä polyhydroksifosfoniyhdistettä, ts. bis(3-hydroksi-propyyli)fosfiinioksidia, ennen polyolin ja di-isosyanaatin välistä reaktiota. Näissä olosuhteissa polyhydroksifosfonihappo reagoi di-isosyanaatin kanssa ja tulee osaksi polyuretaaniketjua. Etuja, jotka mainitun US-viitteen mukaan voidaan lukea polyhydroksifosfoniyhdisteen ansioksi, ovat syöpymättömyys, korkea ultraviolettistabiilisuus, myrkyttömyys ja minimaalinen huononeminen polyuretaanin fysikaalisissa ominaisuuksissa. Jotta valmistetun polyuretaanivaahdon tultapidättävyys saataisiin vieläkin paremmaksi, on polyhydroksifosfoniyhdistettä edullista käyttää yhdessä halogenoidun orgaanisen yhdisteen kanssa.

DE-kuulutusjulkaisussa 1923937 kuvataan esterin sisältävä polyoli, joka koostuu polyolin, hapon tai fosforioksidin, halogeenin sisältävän orgaanisen hapon anhydri-

din ja alkyleenioksidin reaktiotuotteesta. Siten julkaisussa kuvataan esterin sisältävät polyolit, joilla on tulta pidättäviä ominaisuuksia ja jotka on saatu sisällyttämällä polyoliketjuun (i) fosforia hapoista tai (substituimattomista) oksideista, (ii) halogeenia sisältävä hapoanhydridi ja (iii) alkyleenioksidi syntyvän polyolin hapopoluvun pienentämiseksi. Mainituissa DE-julkaisussa ei mainita lainkaan fosfiinioksidin adduktia, joka sisältää vähintään kaksi hydroksialkyyli ryhmää ja halogenoidun polykarboksyylihapon.

Keksintö pyrkii tultapidättävään koostumukseen, joka voidaan rakentaa sen polymeerin sisään, joka on määrä tehdä tultapidättäväksi, ja joka koostumus on vieläkin tehokkaampi. Lisäksi koostumuksella ei tulisi olla mainittavaa huonontavaa vaikutusta tultapidättäväksi tehtävän polymeerin stabiilisuuteen eikä sen muihinkaan ominaisuuksiin.

Keksintö koskee siis tultapidättävää koostumusta, joka on käyttökelpoinen polymeerien tekemisessä tultapidättäväksi kopolymeroimalla lähtömonomeerien kanssa, joka koostumus käsittää halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin, joka saadaan saattamalla polyhydroksifosfiiniyhdiste (A) reagoimaan halogenoidun polykarboksyyliyhdisteen (B) kanssa sellaisessa suhteessa, että saadussa polyesterissä on kaksi tai useampia hydroksyyli ryhmiä, mitä mahdollisesti seuraa sen reaktio monifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen (C) kanssa, joka yhdiste (C) on reaktiivinen halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin hydroksyyli ryhmien suhteen.

Etuliitettä "poly" käytetään tässä hydroksi- ja karboksyyli ryhmien yhteydessä merkityksessä "kaksi tai useampi". Alkyyli ryhmä on suoraketjuinen tai haaraketjuinen ryhmä, jossa sopivasti on korkeintaan 10 hiiliatomia. Halogeeni on fluori, kloori, bromi tai jodi.

Keksinnön mukaista tultapidättävää koostumusta voidaan käyttää sopivasti suoraan yhdisteiden (A) ja (B), ja valinnaisesti yhdisteen (C), reaktiotuotteen muodossa; sellaisenaan se sisältää tavallisesti useamman kuin yhden tuotteen. Keksinnön ydinajatuksen puitteisiin kuuluu yksittäisten, tultapidättäviä ominaisuuksia omaavien reaktiotuotteiden erottaminen ja puhdistaminen ja niiden käyttö tultapidättävinä aineina.

Polyhydroksifosfoniyhdiste (A) voi olla polyolin ja orto- tai metafosforihapon, difosforihapon, tiofosforihapon, fosforihapon, fosfonihapon, difosfonihapon, fosfiinihapon tai samakaltaisen yhdisteen reaktiotuote. Sopivasti yhdiste (A) on fosfiinioksidi, joka sisältää vähintään kaksi hydroksihydrokarbyyliryhmää. Hydroksihydrokarbyyliryhmät voivat olla aromaattisia, alifaattisia tai olefiinisiä ja lisäksi niissä voi olla inerttejä substituentteja. Edullisesti polyhydroksifosfoniyhdiste (A) on kuitenkin fosfiinioksidi, jossa on vähintään kaksi hydroksialkyyliiryhmää. Näistä etusija on US-patenttijulkaisussa 4 343 914 esitetyillä fosfiinioksideilla, ts. fosfiinioksideilla, joilla on kaava $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CR}'\text{HCH}_2)_2\text{P}(=\text{O})\text{R}$, jossa molemmat radikaalit R' voivat olla samoja tai erilaisia radikaaleja ja niitä ovat vetyatomit ja metyyli-radikaalit, ja R on alkyyli-radikaali, jossa on 2 - 8 hiiliatomia. Lisäksi voidaan käyttää myös alkoksilaatiotuotteita (ts. eteenioksidin, propeenioksidin ja/tai muiden alkyleenioksidien reaktiosta). Edullisin polyhydroksifosfiiniyhdiste on fosfiinioksidi, jolla on kaava $(\text{OH}-\text{CH}_2\text{CR}'\text{HCH}_2)_2\text{P}(=\text{O})\text{R}$, jossa kukin R' on vetyatomi, ja R on alkyyli-radikaali, jossa on 4 hiiliatomia, esim. isobutyli-bis(3-hydroksipropyli)fosfiinioksidi.

Halogenoitu polykarboksyyliyhdiste (B) voi olla aromaattinen, alifaattinen tai olefiininen yhdiste, jossa on vähintään yksi halogeeniatomi, edullisesti kloori tai bromi (fluori- tai jodisubstituoitujen yhdisteiden katso-

taan olevan vähemmän sopivia), ja jossa on vähintään kaksi karboksyylihapporyhmää tai niiden johdannaista (esim. karboksylaatti, happokloridi, esteri tai anhydridi). Yhdiste (B) on sopivasti halogenoitu, aromaattinen yhdiste, joka sisältää anhydridiryhmän; edullisimmin yhdiste on substituoitu bentseeni. Edullisesti yhdiste (B) on kloorattu tai bromattu ftaalianhydridi, tetrabromiftaalianhydridin ollessa edullisin.

Tultapidättävä koostumus voidaan valmistaa käyttäen olosuhteita, jotka tunnetaan hyvin alalla esteröintireaktioista. Kuitenkin jotta estettäisiin koostumuksen tuleminen erittäin viskoottiseksi (tai jopa liukenemattomaksi kiinteäksi aineeksi) on etusija reaktiokaavoilla, joissa halogenoitu polykarboksyyliyhdiste (B) lisätään sopivasti ylimäärään polyhydroksifosfoniyhdistettä (A). Sopiva reaktiokaava on löydettävissä US-patenttijulkaisusta 4 178 399 (joskin se johtaa erityyppiseen tultapidättävään aineeseen, ts. sellaiseen, joka soveltuu polymeerin pinnalle eikä polymeeriin).

Halogenoidun polykarboksyyliyhdisteen (B) suhde polyhydroksifosfoniyhdisteeseen (A) riippuu molempien mainittujen komponenttien funktionaalisuuksista. Siten käytettäessä esimerkiksi tetrabromiftaalianhydridiä (TBPA) ja isobutyyli-bis(3-hydroksidipropyyli)fosfiinioksidia (saatavissa FMC Corporationilta nimellä FR-D), jolloin ts. edullisin toteutus johtaa tetrabromiftaalihappo-bis-(isobutyyli-3-hydroksipropyylifosfiinioksidi)propyyliesteeriin (TBPDPE), on fosfiinioksidin molaarinen määrä (ja ekvivalentti) edullisesti kaksinkertainen anhydridin vastaavaan määrään nähden.

Reaktio on edullista suorittaa hygroskooppisen materiaalin läsnä ollessa, esimerkiksi vedettömän natriumasetatin.

Yhdisteen (A) reaktio yhdisteen (B) kanssa on sopiva suorittaa korotetussa lämpötilassa, edullisesti 100 -

200 °C:n lämpötilassa. Reaktioaika on edullisesti 2 - 3 tuntia käytettäessä sellaisia lämpötilaolosuhteita, joissa aloitus tapahtuu esimerkiksi 120 °C:ssa ja se nostetaan 170 - 180 °C:seen pääosaksi reaktiojaksoa.

5 Näin saatua halogenoitua fosforipitoista polyestereitä voidaan edelleen modifioida reaktiolla monifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen (C) kanssa, joka yhdiste (C) on reaktiivinen halogenoidun fosforipitoisen polyesterin hydroksyyli-ryhmien suhteen. Näin on mahdollista saada monen-

10 laisia kopolymeroituvia tultapidättäviä koostumuksia.

Sopivasti kyseinen yhdiste (C) on alkyleenioksidi, jossa on 2 - 4 hiiliatomia ja joka modifioi polyesterin lievällä alkoksilaatiolla (jolloin saadaan jälleen hydroksyyli-päätteinen polyesteri, kuitenkin erilaisella reaktiivisuudella ja/tai viskositeetilla), polyisosyanaatti, sopivasti tavallinen di-isosyanaatti, esimerkiksi metyleenidifenyylidi-isosyanaatti tai tolueenidi-isosyanaatti (jolloin saadaan isosyanaattipäätteinen tultapidättävä polyesteri) tai (alkyyli)akryylihappo tai sen johdannainen (jolloin saadaan terminaalista eteenistä tyydyttymättömyyttä sisältävä tultapidättävä polyesteri). On kuitenkin huomattava, että muitakin mahdollisuuksia voidaan seurata (tultapidättävän polyesterin sopeuttamiseksi tiettyyn polyme-

15 rointiprosessiin) poikkeamatta keksinnön ydinajatuksista.

25 On huomattu, että tiettyihin sovellutuksiin viskositeetti voi vieläkin olla liian korkea. Tultapidättävä koostumus voidaan sitten laimentaa reaktiivisella ja/tai epäreaktiivisellä viskositeettia alentavalla laimentimella. Laimennin voi olla esimerkiksi toinen tultapidättävä

30 aine. Esimerkiksi käytettäessä hydroksifunktionallista, tultapidättävää koostumusta polyuretaanivaahtojen valmistukseen, koostumus voidaan laimentaa glykolijohdannaisella tai muilla hydroksifunktionaalisilla laimentimilla, mutta vaihtoehtoisesti myös alkyyli- tai haloalkyyli-fosfonaa-

35 tilla tai -fosfaatilla, sopivasti C₁₋₆-alkyyli- tai halo-

C₁₋₆-alkyylifosfonaatilla tai -fosfaatilla, edullisesti dimetyylimetyylifosfonaatilla, triklooripropyylifosfonaatilla tai - edullisesti - trietyylifosfaatilla.

Käytännössä keksinnön mukainen tultapidättävä koostumus lisätään polymeerilähtöaineisiin ennen polymeerointia. Polyuretaanin valmistuksessa polyesterikoostumus on sopiva esisekoittaa lähtöpolyolin kanssa. Keksintö ulottuu polyolikoostumukseen, jotka sisältävät keksinnön mukaisen tultapidättävän koostumuksen. Käytettävä määrä keksinnön mukaiselle tultapidättävälle koostumukselle voi olla esimerkiksi 10 - 60 osaa sataa polyolin paino-osaa kohti, sopivasti 10 - 40, edullisimmin 10 - 30. Mikäli käytetään myös laimenninta, sitä lisätään sopivasti tultapidättävään koostumukseen painosuhteessa 1:4 - 1:8, edullisesti painosuhteessa 1:4.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavissa esimerkeissä. Esimerkeistä voidaan nähdä, että tällä tavoin valmistetut vaahdot voittavat vertailussa tavallisia tultapidättäviä aineita käyttäen valmistetut vaahdot (tultapidättävää ainetta tarvitaan vähemmän saman vaikutuksen aikaan saamiseen). On huomattava, ettei esimerkkejä ole laadittu rajoittamaan keksinnön piiriä.

Seuraavissa esimerkeissä lyhenne "p.o" tarkoittaa paino-osia ja on käytetty seuraavia yhdisteitä (tavaramerkit merkitty *:llä):

FR-D - isobutyylimetyyli-bis(3-hydroksipropyyli)fosfiinioksidi, myy FMC Corporation

PHT 4 - tetrabromiftaalianhydridi (TBPA), myy Great Lakes Chemicals

BR E 5100 - 30/70 TCP/PP/tetrabromiftalaattidioli, myy Great Lakes Chemicals

DMMP - dimetyylimetyylifosfonaatti, myy Ciba-Geigy

TCP - triklooripropyylifosfonaatti, myy Tenneco Organics Ltd.

TEP - trietyylifosfaatti, myy Aldrich Chemicals

- IXOL* B 251 - tultapidättävä aine, myy Solvay
 FOX-O-POL* VD 280S - tultapidättävä aine, myy Resina
 CARADOL* 585-8 (C585-8) - laminointityyppinen polyoli,
 myy Shell
 5 CARADOL* MD 944 (MD944) - laminointityyppinen polyoli,
 myy Shell
 CARADOL* MD 946 (MD946) - laminointityyppinen polyoli,
 myy Shell
 10 CARADATE* 30 (MDI) - polymeerinen difenyyylimetaanidi-
 isosyanaatti, myy BSI
 DABCO* DC-193 - silikoniöljy, myy Air Products
 DIME*-6 - dimetyylisykloheksyyliamiini, myy BASF
 TCFM-11 - fluoritrikloorimetaani, myy Hoechst
 NaAc - vedetön natriumasetaatti (puhtaus >99 %), myy
 15 Merck
 MetyyliPROXITOL* - glykolieetteri, myy Shell

**Tetrabromiftaalihappo-bis(isobutyryli-3-hydroksipro-
 pyyllifosfiinioksidi)propyyliesterin (TBPDPPE) valmistus**

- 20 Kaksi moolia (446 p.o) FR-D:tä pantiin kahden
 litran lasireaktoriin ja kuumennettiin sekoittaen
 130 °C:seen. Koko toiminnan ajan seosta huuhdeltiin vah-
 valla typpivirralla sen vapautamiseksi ilmassa olevasta
 hapestasta ja reaktion kuluessa syntyneen veden poistamiseksi.
 130 °C:ssa lisättiin tarvittava määrä (1 mol, 464 p.o)
 25 TBPA:ta ja lämpötila laskettiin 120 °C:seen. NaAc (1 pbw)
 lisättiin 130 °C:ssa ja seos kuumennettiin 170 -
 175 °C:seen noin tunnin jakson aikana ja pidettiin tässä
 lämpötilassa vielä 1,5 tuntia. Tämän ajan kuluttua happo-
 arvon todettiin olevan 2 mg KOH/g tai pienempi. Tuotetta
 30 käytettiin ilman TBPDPPE:n puhdistusta tai eristämistä.

**Tetraklooriftaalihappo-bis(isobutyryli-3-hydroksi-
 propyyllifosfiinioksidi)propyyliesterin (TCPDPPE) valmistus**

- Edellinen menettely toistettiin, nyt kuitenkin
 käyttäen tetraklooriftaalianhydridiä TBPA:n sijasta.

Vaahdonvalmistus

Vaahdonäytteet valmistettiin avoimessa polyeteeni-
pussissa, jonka mitat olivat 170 mm x 430 mm. Reaktiivi-
suustavoitteet asetettiin kuituuntumisajan 45 +/- 5 sekun-
5 tia perusteella. Vaahdot valmistettiin (a) esisekoittamal-
la polyoli, vaahdon lisäaineet, silikoniöljy, vesi, tulta-
pidättävä aine ja TCFM-11; (b) sekoittamalla (2 500 -
3 000 rpm) vaiheen (a) seosta samalla kun (c) tarkkail-
tiin TCFM-11-häviötä; (d) lisäämällä katalyytti vaiheen
10 (c) seokseen samalla kun sekoitettiin 5 sekuntia (2 500 -
3 000 rpm); (e) lisäämällä nopeasti orgaaninen isosyanaat-
ti (CARADATE 30) vaiheen (d) seokseen; (f) sekoittamalla
seosta vielä 10 sekuntia; ja (g) kaatamalla seos pussiin.

Tulokset

15 Taulukossa 1 esitetään 10 esimerkkiä, joista nume-
rot 1, 4 ja 7 ovat vertaluesimerkkejä. Taulukosta 1 voi-
daan nähdä, että esillä oleva tultapidättävä koostumus
parantaa polymeerin tulen pidätyskykyä vaikuttamatta hai-
tallisesti muihin prosessiparametreihin. Lisäksi voidaan
20 nähdä, että saavutettavana on oleellinen etu laimenninta
käytettäessä (mahdollisesti jopa synergistinen vaikutus).
Taulukot 2 ja 3 osoittavat TBPDPE:n, joka on laimennettu
20 %:lla (p/p) TEP:tä, edullisen käytön sekä osittain että
25 kaupallisesti reaktiivisiin tultapidättäviin aineisiin.
Taulukoista on selvästi vedettävissä se johtopäätös, että
mainitut kaupalliset tuotteet ovat vähemmän tehokkaita ja
että niitä tarvitaan enemmän samaan tehoon pääsemiseksi
verrattuna keksinnön mukaisten tultapidättävien aineiden
30 käyttöön. Taulukko 4 esittää bromatulla tultapidättävällä
koostumuksella saatavan (hieman suuremman) tehon kloorat-
tuihin tultapidättäviin koostumuksiin nähden.

Taulukko 1

Esimerkki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C 585-8	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-
MD 944	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-
MD 946	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
DABCO DC-193	1	1	1	1	1,2	1	1	1	1	1
katalyytti (DIME-6)	2,0	0,6	0,7	0,8	0,5	0,5	0,5	0,1	0,2	0,2
vesi	2,61	3,16	3,00	2,55	2,65	2,95	2,4	2,7	2,7	2,8
CFC-11	12,7	17,1	16,0	12,2	13,1	13,0	11,2	13,7	13,7	14,0
MDI	195,6	221,5	213,0	188,0	193,2	192,3	170,1	184,3	183,3	190,3
TBPDPE/laimennin-suhde										
(p/p)	-	-	4:1 ^a	-	-	4:1 ^a	-	8:1 ^a	8:1 ^b	8:1 ^c
TBPDPE (muk.luk. laimennin)	-	50	40	-	10	10	-	30	30	30
vaahdotusaika (s)	< 20	< 20	20	< 20	< 20	< 20	25	22	22	> 20
kuituuntumisaika (s)	42	48	49	40	42	45	49	49	47	43
tarttumattomuusaika (s)	52	57	61	49	51	54	58	60	57	51
tiheys (kg/m ³)	33,6	32,1	32,7	36,3	34,2	35,2	33,2	31,6	34,2	33,5
tulen pidätys (cm)										
(DIN 4201; B2)	> 25	13,5	12,0	> 20	15	12	> 30	13,5	15	16

(laimennin on (a) DMMP, (b) TCFP ja (c) metyyliPROXITOLI)

Taulukko 2

Esimerkki	11	12	13	14	15	16
C 585-8	100	100	100	100	100	100
DABCO DC-193	1	1	1	1	1	1
katalyytti (DIME-6)	1,8	1,2	0,9	0,8	0,6	0,7
vesi	2,6	3,7	2,9	4,2	6,5	4,8
CFC-11	12,8	21,7	15,1	0	0	0
MDI	195,6	291,7	206,7	221,5	336	239,8
TBPDPPE/TEP 4:1 (p/p)	-	-	30	-	-	30
FR-D	-	60	-	-	60	-
vaahdotusaika (s)	< 20	23	22	24	24	22
kuituuntumisaika (s)	45	45	53	48	48	51
tarttumattomuusaika (s)	54	47	65	63	57	62
tiheys (kg/m ³)	33,6	34,0	33,4	33,3	31,9	32,9
tulen pidätys (cm) (DIN 4201; B2)	> 25	13	13,0	> 25	14,5	13

Taulukko 3

Esimerkki	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
MD 946	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DABCO DC-193	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
katalyytti (DIME-6)	0,3	0,2	0,4	0,3	0,5	0,4	1,0	1,0	1,4	1,4
vesi	2,6	2,7	2,9	3,1	2,6	2,9	3,5	3,8	3,6	3,7
CFC-11	12,8	13,6	15,2	16,3	13,0	14,8	21,1	22,3	20,2	21,3
MDI	178,9	183,4	201,4	209,1	181,8	193,5	262,7	274,3	274,3	256,9
TBPDE/TEP 4:1 (p/p)	20	30	-	-	-	-	-	-	-	-
PHT-4	-	-	40	50	-	-	-	-	-	-
PHT-4/TCPP 7:3 (p/p)	-	-	-	-	20	40	-	-	-	-
IXOL 251 B	-	-	-	-	-	-	80	90	-	-
FOX-O-POL VD 280S	-	-	-	-	-	-	-	-	80	90
vaahdotusaika (s)	20	< 20	21	21	21	24	24	24	24	23
kuituuntumisaika (s)	44	42	42	52	45	54	53	54	55	54
tarttumattomuusaika (s)	55	53	60	65	58	68	64	66	69	69
tiheys (kg/m ³)	34,0	34,5	35,8	34,0	36,4	36,8	34,8	34,3	36,7	33,6
tulen pidätys (cm) (DIN 4201; B2)	15	13	20	18	20	13	14,5	14	14,5	13,5

Taulukko 4

Esimerkki	27	28	29	30	31	32
MD 946	100	100	100	100	100	100
DABCO DC-193	1	1	1	1	1	1
katalyytti (DIME-6)	0,3	0,2	0,3	0,3	-	0,1
vesi	2,6	2,7	2,6	2,7	4,5	4,5
CFC-11	12,8	13,6	12,9	13,7	0	0
MDI	175,3	178,9	180,3	185,3	214,0	213,7
TBPDPE/TEP 4:1 (p/p)	20	30	-	-	30	-
TCPDPE/TEP 4:1 (p/p)	-	-	20	30	-	30
vaahdotusaika (s)	20	< 20	20	18	< 20	18
kuituuntumisaika (s)	44	42	45	41	40	36
tarttumattomuusaika (s)	55	53	60	53	48	42
tiheys (kg/m ³)	34,0	34,5	34,5	34,0	34,9	33,1
tulen pidätys (cm) (DIN 4201; B2)	15	13	16	14	13	17

Patenttivaatimukset

1. Tultapidättävä koostumus, joka on käyttökelpoinen polymeerien tekemisessä tultapidättäväksi kopolymeroimalla lähtömonomeerien kanssa, t u n n e t t u siitä, että se käsittää halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin, joka saadaan saattamalla polyhydroksifosfiiniyhdiste (A), joka on fosfiinioksidi, joka sisältää vähintään kaksi hydroksialkyyliiryhmää, reagoimaan halogenoidun polykarboksyyliyhdisteen (B) kanssa sellaisessa suhteessa, että saadussa polyesterissä on kaksi tai useampia hydroksyyliiryhmiä, mitä valinnaisesti seuraa reaktio monifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen (C) kanssa, joka yhdiste (C) on reaktiivinen halogenoidun, fosforipitoisen polyesterin hydroksyyliiryhmien suhteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) on fosfiinioksidi, joka sisältää vähintään kaksi 3-hydroksipropyliiryhmää, joilla on kaava $(HO-CH_2CR'HCH_2)_2P(=O)R$, jossa ryhmät R' voivat olla samoja tai erilaisia radikaaleja ja ovat vetyatomeja tai metyyliiradikaaleja, ja R on alkyyliiradikaali, jossa on 2 - 8 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (B) on halogenoitu, aromaattinen yhdiste, joka sisältää anhydridiryhmän.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös viskositeettia alentavan laimentimen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että laimennin on glykolijohdannainen, alkyylifosfonaatti, halogeenialkyylifosfonaatti, alkyylifosfaatti tai halogeenialkyylifosfaatti.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 2, 3 tai 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) on fosfiinioksidi, joka sisältää vähin-

tään kaksi 3-hydroksipropyyliryhmää ja jolla on kaava $(\text{OH}-\text{CH}_2\text{CR}'\text{HCH}_2)_2\text{P}(=\text{O})\text{R}$, jossa R' on vetyatomi ja R on alkyyliiradikaali, jossa on 4 hiiliatomiä, ja komponentti (B) on tetrabromifitaalianhydridi ja että se sisältää myös trietyylifosfaattia.

5
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (C) on alkyleenioksidi, joka sisältää 2 - 4 hiiliatomiä, mahdollisesti alkyyli-substituoitu akryylihapo tai sen johdannainen tai orgaaninen di-isosyanaatti.

10
8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen tultapidättävän koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polyhydroksifosfiiniyhdiste (A), joka on fosfiinioksidi, joka sisältää vähintään kaksi hydroksialkyyli-
15 liryhmää, saatetaan reagoimaan halogenoidun polykarboksyyliyhdisteen (B) kanssa sellaisessa suhteessa, että saadussa polyesterissä on kaksi tai useampia hydroksyyli-ryhmiä, mitä valinnaisesti seuraa reaktio patenttivaatimuksessa 1 määritellyn monifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen (C)
20 kanssa.

9. Polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se on tehty tultapidättäväksi lisäämällä reaktioseokseen tehokas määrä jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaista tultapidättävää koostumusta polymeerin valmistuksen
25 aikana.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polymeerikoostumus on polyuretaanikoostumus.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyuretaanikoostumus on vaahdotettu vedellä ja/tai se on jäykkä polyuretaanivaah-
30 to.

12. Polymeerituote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksista 9 - 11 mukaista polymeerikoostumusta.
35

13. Polyolikoostumus käytettäväksi patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukaisen polyuretaanin valmistuksessa, tunnettu siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaista tultapidättävää koostumusta.

5 14. Tetrabromiftaalihappo-bis(isobutyryli-3-hydroksipropyylifosfiinioksidi)propyyliesteri tai sen kloorianalogi, tetraklooriftaalihappo-bis(isobutyryli-3-hydroksipropyylifosfiinioksidi)propyyliesteri.

Patentkrav

1. Brandhindrande komposition som är användbar då polymerer görs brandhindrande genom sampolymerisering med utgångsmonomerer, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar en halogenerad, fosforhaltig polyester som erhålls genom att bringa en polyhydroxifosfinförening (A), som är en fosfinoxid och innehåller minst två hydroxialkylgrupper, att reagera med en halogenerad polykarboxylförening (B) i ett sådant förhållande att den resulterande polyestern innehåller två eller flera hydroxylgrupper, valfritt följt av en reaktion med en multifunktionell organisk förening (C), vilken förening (C) är reaktiv i förhållande till hydroxylgrupperna i den halogenerade, fosforhaltiga polyestern.

2. Komposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att komponent (A) är en fosfinoxid som innehåller minst två 3-hydroxipropylgrupper med formeln $(HO-CH_2CR'HCH_2)_2P(=O)R$, vari grupperna R' kan vara lika eller olika radikaler och är väteatomer eller metylradikaler, och R är en alkylradikal med 2 - 8 kolatomer.

3. Komposition enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att komponent (B) är en halogenerad, aromatisk förening som innehåller en anhydridgrupp.

4. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller ett utspädningsmedel som sänker viskositeten.

5. Komposition enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av att utspädningsmedlet är ett glykolderivat, ett alkylfosfonat, ett halogenalkylfosfonat, ett alkylfosfat eller ett halogenalkylfosfat.

6. Komposition enligt något av patentkraven 2, 3 eller 5, k ä n n e t e c k n a d av att komponent (A) är en fosfinoxid som innehåller minst två 3-hydroxipropyl-

grupper och som har formeln $(\text{OH}-\text{CH}_2\text{CR}'\text{HCH}_2)_2\text{P}(=\text{O})\text{R}$, vari R' är en väteatom och R är en alkylradikal med fyra kolatomer, och komponent (B) är tetrabromftalanhydrid, och att den ytterligare innehåller trietylfosfat.

5 7. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av att komponent (C) är en alkylenoxid som innehåller 2 - 4 kolatomer, en eventuellt alkylsubstituerad akrylsyra eller ett derivat därav eller ett organiskt di-isocyanat.

10 8. Förfarande för framställning av en brandhindrande komposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att en polyhydroxifosfinförening (A), som är en fosfinoxid och innehåller minst två hydroxialkylgrupper, bringas att reagera med en halogenerad polykarboxylförening (B) i sådana förhållanden att den 15 erhållna polyestern har två eller flera hydroxylgrupper, valfritt följt av en reaktion med en i patentkrav 1 definierad multifunktionell organisk förening (C).

20 9. Polymerkomposition, k ä n n e t e c k n a d av att den har gjorts brandhindrande genom att tillsätta i reaktionblandningen en effektiv mängd av en brandhindrande komposition enligt något av patentkraven 1 - 7 under polymerens framställning.

25 10. Komposition enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d av att polymerkompositionen är en polyuretankomposition.

30 11. Komposition enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av att polyuretankompositionen har skummats med vatten och/eller den är ett styvt polyuretanskum.

30 12. Polymerprodukt, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller en polymerkomposition enligt något av patentkraven 9 - 11.

30 13. Polyolkomposition för användning i framställning av en polyuretan enligt patentkrav 10 eller 11,

k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller en brandhindrande komposition enligt något av patentkraven 1 - 7.

14. Tetrabromftalsyra-bis(isobutyl-3-hydroxipropylfosfinoxid)propylester eller dess kloranalog, tetraklorftalsyra-bis(isobutyl-3-hydroxipropylfosfinoxid)propylester.
5