



REPUBLIKA SLOVENIJA

Urad RS za varstvo industrijske lastnine

(10) **SI 9300221 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9300221**

(22) Datum prijave: **26.04.1993**

(51) MPK⁵: **C09K 21/00**, C08K 5/31,
C08K 5/3462, C07D 239/62,
C07D 239/66, C07C 279/02

(45) Datum objave: **31.12.1993**

(30) Prednost: **27.04.1992 AT 863/92**

(72) Izumitelj: **HORACEK HEINRICH, A-4048 Puchenau, AT**

(73) Nosilec: **Chemie Linz Gesellschaft m.b.H., St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz, AT**

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14, p.p. 322, 61000 Ljubljana, SI**

(54) **UPORABA UMETNIH SNOVI Z DODATKOM GVANIDIN BARBITURATOV
IN GVANIDIN TIOBARBITURATOV KOT ZAVIRALCEV GORENJA, UMETNE SNOVI,
ODPORNE PROTI GORENJU, KI VSEBUJEJO GVANIDIN BARBITURATE ALI GVANIDIN
TIOBARBITURATE, KOT TUDI GVANIDIN BARBITURAT IN GVANIDIN TIOBARBITURAT**

(57) Uporaba gvanidin barbituratov in/ali gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja za umetne snovi, umetne snovi, odporne proti gorenju, ki vsebu-

jejo gvanidin barbiturate in/ali gvanidin tiobarbiturate kot zaviralce gorenja, kot tudi gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.

SI 9300221 A

Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.

Uporaba umetnih snovi z dodatkom gvanidin barbituratov in gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja, umetne snovi, odporne proti gorenju, ki vsebujejo gvanidin barbiturate ali gvanidin tiobarbiturate, kot tudi gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.

Predloženi izum se nanaša na uporabo gvanidin barbituratov in gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja za umetne snovi, na umetne snovi, ki za izboljšanje odpornosti proti gorenju vsebujejo gvanidin barbiturate ali gvanidin tiobarbiturate, kot tudi na gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.

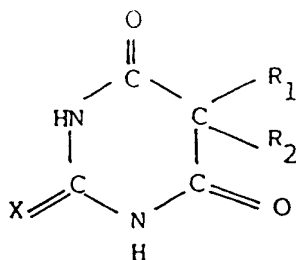
Zaviralci gorenja, ki se običajno uporabljajo in vsebujejo halogene, imajo sicer dober učinek vendar pa tudi odločilno pomanjkljivost, da pri gorenju, predvsem v primeru daljšega gorenja, sproščajo toksične in korozivne klorove in bromove spojine. Za odpravo te pomanjkljivosti že uporabljajo sredstva za zaščito pred gorenjem brez halogenov, npr. melamin ali melamin cianurat (DE-OS 27 40 092).

Melamin ima med drugim pomanjkljivost, da se pri predelavi umetne snovi nagiba k cvetenju, s čimer delno potuje na površino in tvori, npr. v brizgalnih kalupih, motečo oblogo. Melamin cianurat se pri obdelovanju v umetno snov nagiba k sublimaciji, pri čemer se umetna snov nekoliko speni in nasipna gostota pade. Naloga predloženega izuma je dati na razplago nove substance, ki so primerne kot zaviralci gorenja za

umetne snovi. Presenetljivo smo ugotovili, da gvanidin barbiturati in gvanidin tiobarbiturati učinkujejo kot dobri zaviralci gorenja za umetne snovi.

Predmet predloženega izuma je torej uporaba gvanidin barbituratov in gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja za umetne snovi. Nadaljnji predmet predloženega izuma so umetne snovi, odporne proti gorenju, ki vsebujejo gvanidin barbiturate in/ali gvanidin tiobarbiturate.

Gvanidin barbiturate in gvanidin tiobarbiturate lahko dobimo s presnovo gvanidina ali njegovih soli z barbiturno kislino, tiobarbiturno kislino ali njunimi derivati. Pod derivate barbiturne kisline in tiobarbiturne kisline razumemo zlasti spojine s splošno formulo



v kateri R_1 in R_2 neodvisno drug od drugega pomenita H, alkilni ali arilni ostanek in X stoji za O ali S. Te spojine lahko dobimo npr. z reakcijo ustrezno substituiranih estrov malonove kisline s sečnino ali tiosečnino. Dosegljive so tudi na tržišču. Derivati barbiturne kisline so opisani npr. v *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York 1985, Vol. 38, str. 229 - 241.

Presnova barbiturne kisline, tiobarbiturne kisline ali njunih derivatov z gvanidinom ali njegovimi solmi poteka prednostno v vodnem mediju, pri čemer se oborijo težko topni, substituirani ali nesubstituirani gvanidin barbiturati oz. gvanidin tiobarbiturati. Le-te nato odločimo, izperemo in posušimo. Prednostno presnovimo 1 mol gvanidina oz. 1 ekvivalent gvanidinskih soli, npr. 1/2 mol gvanidinkarbonata z 1 mol barbiturne kisline, tiobarbiturne kisline ali njunih derivatov. Substituirani gvanidin barbiturati in gvanidin tiobarbiturati, ki se uporabljajo kot farmacevtiki, so opisani npr. v US 2,932,643.

Nadaljnji predmet predloženega izuma sta gvanidin barbiturat in gvanidin tiobar-

biturat. Njuna priprava poteka npr. s presnovo nesubstituirane barbiturne kisline ali tiobarbiturne kisline z gvanidinom ali njegovimi solmi.

Gvanidin barbiturat ima tališče od 274 do 278°C, razpadna točka je pri 430°C, topnost v vodi 0,2 g/l (20°C). Tališče gvanidin tiobarbiturata je od 320 do 325°C, razpadna temperatura je preko 450°C, topnost v vodi je 0,1 g/l (20°C).

V smislu izuma so gvanidin barbiturati in gvanidin tiobarbiturati primerni tako za termoplastične kot tudi za duromerne ali elastomerne umetne snovi kot zaviralci gorenja. Kot umetne snovi pridejo v poštev, npr. take iz skupine poliolefinov, kot npr. polietilen, polipropilen oz. sopolimeri etilena-propilena, polibutilen ali polimetil-penten, polivilnilacetat, poliamid, poliakrilnitril ali poliakrilnitril vsebujoča umetna snov, kot npr. ABS (sopolimer akrilnitrila-butadiena-stirena) ali SAN (sopolimer stirena-akrilnitrila), termoplastični ali zamreženi poliuretani, termoplastični, nenasičeni ali zamreženi poliestri, epoksidi, akrilne smole, sečninske, melaminske, fenolformaldehidne smole. Umetne snovi lahko tudi spenimo. Nadalje je možno, da zmesem različnih umetnih snovi ali sopolimerom iz različnih monomerov, npr. sopolimerom etilena-propilena, dodamo gvanidin barbiturate ali gvanidin tiobarbiturate za zaviranje gorenja. Posebno primerni kot zaviralci gorenja so gvanidin barbiturati in gvanidin tiobarbiturati za umetne snovi, ki vsebujejo dušik, kot npr. za poliamide, poliuretane, poliakrilnitril ali poliakrilnitril vsebujoče umetne snovi.

Poleg dobrega učinka zaviranja gorenja imajo gvanidin barbiturati in gvanidin tiobarbiturati dodatno prednost, da so težko vodotopni.

V smislu izuma lahko gvanidin barbiturate in gvanidin tiobarbiturate uporabimo same ali skupaj z drugimi zaviralci gorenja. Kot nadaljnji zaviralci gorenja so primerni zlasti taki, brez halogenov, kot npr. melamin, melamin cianurat, zaviralci gorenja na osnovi fosforja, npr. amonijev polifosfat, ester fosforne kisline in rdeči fosfor ali zaviralci gorenja na osnovi estrov borove kisline.

Priprava umetnih snovi, odpornih proti gorenju poteka npr. z mešanjem gvanidin barbituratov ali gvanidin tiobarbituratov oz. njihovih zmesi z vsakokratnimi umetnimi snovmi. V primeru termoplastičnih umetnih snovi lahko zmes zatem npr. stalimo v ekstruderju. V primeru reakcijskih smol je tudi možno, da dodamo gvanidin barbiturate in gvanidin tiobarbiturate reakcijskim komponentam za pripravo umetne snovi že v teku njihove priprave. Tako je npr. v primeru poliuretanov možno, da

dodamo gvanidin barbiturate in/ali gvanidin tiobarbiturate kot tudi v danem primeru nadaljne zaviralce gorenja že poliolom ali poliizocianatom pred polimerizacijsko reakcijo.

Umetnim snovem za zaviranje gorenja prednostno dodamo gvanidin barbiturate oz. gvanidin tiobarbiturate, pri katerih ima vsaj 95 mas. % zrn velikost največ 0,025 mm. Vsebnost gvanidin barbituratov oz. gvanidin tiobarbituratov v umetni snovi, ki ustreza vsakokratnim zahtevam za obstojnost proti gorenju je običajno približno 1 do 30 mas. %, prednostno približno 5 do 20 mas. %.

V sledečih primerih izvedemo dodajanje zaviralcev gorenja pri naslednjih umetnih snoveh:

PA 6 poliamidu 6 (Ultramid B4, BASF)

PA6,6 poliamidu 6,6 (Durethane A31, Bayer)

TPU termoplastičnemu poliuretanu
(Desmopan Shore A80, Bayer)

ABS sopolimeru akrilnitrila-butadiena-stirena
(Terluran 99S, BASF)

SAN sopolimeru stirena-akrilnitrila (Luran 53, BASF)

PP polipropilenu (Daplen PP CS10, Petrochemie Danubia)

PET polietilentereftalatu (Arnite D02300, Akzo)

PBT polibutilentereftalatu (Arnite T06200, Akzo).

Primer 1Priprava gvanidin barbiturata:

600 g vode in 384 g (3 mol) barbiturne kisline (Merck) segrejemo na 90°C in ob mešanju dodamo 270 g (1,5 mol) gvanidin karbonata (Chemie Linz). Po nadaljnjem mešanju 2 uri pri temperaturi vrelišča ob refluxu nastali gvanidin barbiturat odsesamo, izperemo 2-krat s hladno vodo in posušimo preko noči pri 105°C v sušilniku. Gvanidin barbiturat dobimo s 75 % dobitkom. Tališče je 274-278°C, razpadna temperatura 430°C. Spojino označimo z IR spektrom.

Elementna analiza:

	C	H	N	O
teoretično	32,1 %	4,8 %	37,4 %	25,7 %
ugotovljeno	31,5 %	4,9 %	36,4 %	26,0 %

Primer 2Priprava gvanidin tiobarbiturata:

600 g vode in 432 g (3 mol) tiobarbiturne kisline (Merck) segrejemo na 90°C in ob mešanju dodamo 270 g (1,5 mol) gvanidin karbonata (Chemie Linz). Po nadaljnjem mešanju 2 ure pri temperaturi vrelišča ob refluxu nastali gvanidin tiobarbiturat odsesamo, 2-krat izperemo s hladno vodo in posušimo preko noči pri 105°C v sušilniku. Gvanidin tiobarbiturat dobimo z 80 % dobitkom. Tališče je 320-325°C, razpadna temperatura preko 450°C. Spojino označimo z IR spektrom.

Elementna analiza:

	C	H	N	O	S
teoretično	29,5 %	4,4 %	34,5 %	15,8 %	15,8 %
ugotovljeno	29,2 %	4,5 %	33,8 %	16,0 %	16,5 %

Primer 3

V dvopolžni ekstruder (LSM 30/34 GL 9R, firma Leistritz) ločeno drug od drugega

doziramo 5 kg/h PA 6 in 0,32 kg/h gvanidin barbiturata, stalimo pri 270°C ter homogeniziramo, ekstrudiramo skozi šobo z odprtino 2 mm in granuliramo s hladnim odsekanjem. Granulate zatem stisnemo na vroči stiskalnici pri 280°C v ploščice z debelino 3,2 mm, ki jih preiskujemo po UL 94 na odpornost proti gorenju. Odpornost proti gorenju je pri V-0, kar ustreza maksimalnemu trajanju naknadnega gorenja 10 sekund po gorenju 10 sekund.

Primeri 4-16

Analogno primeru 3 pripravimo poskusne ploščice iz granulata umetne snovi, ki mu za odpornost proti gorenju dodamo gvanidin barbiturat (GB) ali gvanidin tiobarbiturat (GTB), pri čemer pa uporabimo v tabeli 1 navedeno umetno snov in količine (mas. %) gvanidin barbiturata oz. gvanidin tiobarbiturata. V primeru 9 poleg gvanidin barbiturata uporabimo še amonijev polifosfat (Exolit 422, Hoechst) kot nadaljnji zaviralec gorenja. Odpornost proti gorenju ustreza v vseh primerih gorilnemu razredu 5-0.

Primerjalni primer V1

Analogno primeru 2 pripravimo poskusne ploščice iz PA6 brez zaviralcev gorenja. Odpornost proti gorenju ustreza gorilnemu razredu V-2 po UL94, kar ustreza času naknadnega gorenja 30 sekund, pri čemer dodatni goreči delci odpadejo.

Primerjalni primer V2

Analogno primeru 2 pripravimo poskusne ploščice iz PA6 z dodatkom 8 mas. % melamin cianurata (Chemie Linz) kot zaviralca gorenja. Odpornost proti gorenju ustreza gorilnemu razredu V-0 po UL94. Nasipna masa granulatov 620 g/l (tabela 1) je pod tistimi od umetnih snovi z dodanim gvanidin barbituratom oz. gvanidin tiobarbituratom.

Tabela 1

	Umetna snov	Zaviralec gorenja	mas. %	Gorilni razred (UL 94)	Nasipna masa granulatov (g/l)
3	PA 6	GB	6	V - O	700
4	PA 66	GB	6	V - O	800
5	TPU	GB	10	V - O	750
6	ABS	GB	20	V - O	720
7	SAN	GB	20	V - O	760
8	PP	GB	25	V - O	720
9	PP	GB	12,5		
		fosf.	12,5	V - O	680
10	PA 6	GTB	6	V - O	710
11	PA 66	GTB	6	V - O	760
12	TPU	GTB	10	V - O	720
13	PET	GTB	20	V - O	780
14	PBT	GTB+GB	10+10	V - O	750
15	ABS	GTB	25	V - O	720
16	SAN	GTB	20	V - O	690
V1	PA 6	-	-	V - 2	620
V2	PA 6	MC	8	V - 0	620

*GB gvanidin barbiturat

GTB gvanidin tiobarbiturat

MC melamin cianurat

fosf. amonijev polifosfat

Za

Chemie Linz Gesellschaft

m.b.H.:

PAIENINA PISARNA
LJUBLJANA

[Handwritten signature]

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Uporaba gvanidin barbituratov in/ali gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja za umetne snovi.
2. Umetna snov, odporna proti gorenju, označena s tem, da vsebuje gvanidin barbiturat in/ali gvanidin tiobarbiturat.
3. Umetna snov, odporna proti gorenju, po zahtevku 2, označena s tem, da vsebuje dušik v polimerni verigi.
4. Umetna snov, odporna proti gorenju, po zahtevkih 2 ali 3, označena s tem, da sestoji iz poliamidov, poliuretanov, poliakrilnitrila ali poliakrilnitril vsebujočih umetnih snovi.
5. Umetna snov, odporna proti gorenju, po enem od zahtevkov 2 do 4, označena s tem, da vsebuje 5 do 20 mas. % gvanidin barbituratov in/ali gvanidin tiobarbituratov.
6. Umetna snov, odporna proti gorenju, po enem od zahtevkov 2 do 5, označena s tem, da ima vsaj 95 mas. % gvanidin barbituratnih ali gvanidin tiobarbituratnih zrn, velikost največ 0,025 mm.
7. Umetna snov, odporna proti gorenju, po enem od zahtevkov 2 do 6, označena s tem, da dodatno vsebuje nadaljnje zaviralce gorenja.
8. Postopek za zvišanje odpornosti proti gorenju umetnih snovi, označen s tem, da dodamo umetnim snovem ali reakcijskim komponentam za pripravo umetnih snovi gvanidin barbiturate in/ali gvanidin tiobarbiturate kot zaviralce gorenja.
9. Gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.

10. Postopek za pripravo gvanidin barbiturata in gvanidin tiobarbiturata, označen s tem, da presnovimo gvanidin ali njegovo sol z barbiturno kislino ali tiobarbiturno kislino.

Za
Chemie Linz Gesellschaft
m.b.H.:
PATENTNA PISARNA
LJUBLJANA ,



22728-IV-93-KA

POVZETEK

Uporaba umetnih snovi z dodatkom gvanidin barbituratov in gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja, umetne snovi, odporne proti gorenju, ki vsebujejo gvanidin barbiturate ali gvanidin tiobarbiturate, kot tudi gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.

Uporaba gvanidin barbituratov in/ali gvanidin tiobarbituratov kot zaviralcev gorenja za umetne snovi, umetne snovi, odporne proti gorenju, ki vsebujejo gvanidin barbiturate in/ali gvanidin tiobarbiturate kot zaviralce gorenja, kot tudi gvanidin barbiturat in gvanidin tiobarbiturat.