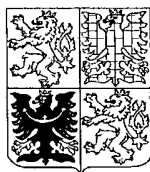


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.11.1997
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 28.11.1996
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1996/19649279
(33) Země priority: DE
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 14.06.2000
(Věstník č. 6/2000)
(86) PCT číslo: PCT/EP97/06393
(87) PCT číslo zveřejnění: WO98/23678

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1904

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. :
C 08 K 13/02
C 08 L 75/04

//(C 08 K 13/02, C 08 K 3:32, C 08 K
5:3492)

(71) Přihlašovatel:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:
Avar Geza, Leverkusen, DE;
Münzmay Thomas, Dormagen, DE;
Ruckes Andreas, Langenfeld, DE;
Zappel Ingo, Leverkusen, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Ochranné látky proti ohni pro polyurethany,
způsob výroby polyurethanových plastických
hmot chráněných proti plameni a jejich použití
při stavbě kolejových vozidel**

(57) Anotace:

Ochranné látky proti ohni pro polyurethany, sestávají z červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátů melaminu ve hmotnostním poměru 1:7,5 až 1:100. Při způsobu výroby polyurethanových plastických hmot chráněných proti ohni reaguje organický polyisokyanát se sloučeninami s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 250 až 12 500, případně zesilujícími prostředky s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 32 až 249, případně plnivy, nadouvadly, stabilizátory, aktivátory a/nebo dalšími známými pomocnými látkami a přísadami v přítomnosti směsi červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátu melaminu ve hmotnostním poměru červeného fosforu k melaminu a/nebo derivátu melaminu 1:7,5 až 1:100. Tyto polyurethanové plastické hmoty se používají při stavbě kolejových vozidel.

CZ 1999 - 1904 A3

JUDr. Miloš VĚTEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

Ochranné látky proti ohni pro polyurethany, způsob výroby polyurethanových plastických hmot chráněných proti plameni a jejich použití při stavbě kolejových vozidel

Oblast techniky

Vynález se týká ochranných látek proti ohni ke zlepšení chování při hoření polyurethanových plastických hmot, polyurethanových plastických hmot a jejich použití při stavbě kolejových vozidel.

Dosavadní stav techniky

Tvrdé integrální pěnové hmoty na bázi polyurethanů se dosud nemohly používat při stavbě kolejových vozidel, protože nesplňují požadavky podle DIN 5510.

DIN 5510 je regulativ, který obsáhle řídí preventivní (pasivní) ochranu proti ohni pro kolejová vozidla. K tomu se vozidla podle stupně ohrožení zařazují do stupňů ochrany proti ohni 1 až 4. Zařazení se v první řadě orientuje podle možností úniku pasažérů v případě požáru. Podle toho se příkladně vozidla, která se provozují převážně na podzemních trasách (provoz v tunelech, metro) s omezenými možnostmi úniku mezi zastávkami zařazují do vyššího stupně protipožární ochrany než vozidla v povrchovém provozu.

Dále se posuzuje chování materiálů a hotových dílů pro stavbu kolejových vozidel při ohni případně odolnost proti. Požadavky na odolnost proti ohni přitom řídí podle

- i) stupně ochrany proti ohni,
- ii) velikosti dílu a
- III) funkce a polohy vestavění dílu ve vozidle.

Použití tvrdých polyurethanových integrálních pěn v kolejovém provozu by bylo technologickou a hospodářskou výhodou, pokud by splňovaly požadavky normy DIN 5510 (viz dále). Toho ovšem nelze dosáhnout známými ochrannými látkami proti ohni neobsahujícími halogeny (příkladně polyfosforečnan amonný, a tak dále).

Použití melaminu jako ochranné látky proti ohni je příkladně známé z EP-A-0 422 797, EP-A-0 428 258, EP-A-347 497, EP-A-0 450 403, EP-A-0 377 891, JP-A-7 292 055, US-A-36 81 273, US-A-38 97 372. Jak ukázaly výzkumy, nemožnou být ale požadavky DIN 5510 splněny použitím pouze melaminu.

Použití červeného fosforu jako ochranné látky proti ohni je rovněž známé příkladně z "Brandverhalten von Kunststoffen", Dr. Troizsch, Carl-Hanser-Verlag München 1981, strana 64, "Kunststoffe" 79. ročník 1989/11, Carl-Hanser-Verlag München, Halogenfreier Flammenschutz mit Phosphorverbindungen, H.Staeneke, Hürth a D.J.Scharf, Coventry/USA. Ale jak bylo zjištěno, ani použitím samotného červeného fosforu se nemůže dosáhnout splnění požadavků DIN 5510.

Ale ani při samostatném použití jiných ochranných látek proti ohni, jaké se příkladně popisují v Kunststoffe Brandprüfungen Flammenschutzmittel Umweltfragen, Bestandsaufnahme und Perspektiven, Dr. Troizsch, strana 21, Kunststoffe 79. ročník 1989/11, Carl-Hanser-Verlag München, Halogenfreier

Flammschutz mit Phosphorverbindungen, H.Staendeke, Hürth
a D.J.Scharf, Coventry/USA, nelze splnit požadavky DIN 5510.

Ani známé kombinace melaminu s deriváty kyseliny fosforečné, jaké jsou popsány v EP-A-0 377 891, nevedou k úspěchu.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je dát k dispozici ochranné látky proti ohni plamene pro polyurethany a dále polyurethanové plastické hmoty chráněné proti plameni, které jsou z hlediska jejich chování vůči plameni vhodné ke stavbě kolejových vozidel.

Jak bylo překvapivě objeveno, mohou se přidávkem inhibitoru plamene, sestávajícího ze směsi červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátů melaminu ve hmotnostním poměru 1:7,5 až 1:100 získat polyurethanové plastické hmoty chráněné proti plameni, které jsou na základě jejich chování vůči plameni vhodné pro použití při stavbě kolejových vozidel. Polyurethanové plastické hmoty chráněné proti plameni podle vynálezu odpovídají požadavkům DIN 5510. Překvapivé je, že toho lze dosáhnout právě tímto hmotnostním poměrem červeného fosforu a melaminu, zatímco jiné množstevní poměry se ukázaly býti nepoužitelnými.

Předmětem vynálezu je proto ochranná látka proti ohni vhodná pro polyurethanové plastické hmoty, sestávající z červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátu melaminu ve hmotnostním poměru 1:7,5 až 1:100, vztaženo na červený fosfor.

S výhodou činí hmotnostní poměr 1:10 až 1:40.

Použit se může melamin nebo deriváty melaminu jako příkladně melaminkyanurát, melaminfosfát, melaminborát, melaminoxalát, melaminformiad, melaminpyrofosfát, dimelaminfosfát a tak dále.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby polyurethanových plastických hmot chráněných proti plameni, při němž reaguje

- A) organický polyisokyanát se
- B) sloučeninami s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 250 až 1250 B1) případně zesítujícími prostředky s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 32 až 249,
- B2) případně plnivy, nadouvadly, stabilizátory, aktivátory a/nebo dalšími známými pomocnými látkami a přísadami v přítomnosti
- C) směsi červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátu melaminu ve hmotnostním poměru červeného fosforu k melaminu a/nebo derivátu melaminu 1:7,5 až 1:100.

S výhodou se směs C) použije ve hmotnostním poměru 10:90 až 50:50, s výhodou 15:85 až 30:70, vztaženo k ostatním komponentám A) a B), případně A) a B1) a/nebo B2).

Jako organické polyisokyanáty a) se mohou použít : polyisokyanáty, které se popisuje příkladně W. Siefken v Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, strany 75 až 136, příkladně vzorce :



kde znamená

n 2 až 4, s výhodou 2 až 3 a

Q alifatický uhlovodíkový zbytek se 2 až 18, s výhodou se 6 až 10 uhlíkovými atomy, cykloalifatický uhlovodíkový zbytek se 4 až 15, s výhodou s 5 až 10 uhlíkovými atomy, aromatický uhlovodíkový zbytek se 6 až 15, s výhodou s 6 až 13 uhlíkovými atomy, nebo aralifatický uhlovodíkový zbytek se 8 až 15, s výhodou s 8 až 13 uhlíkovými atomy, příkladně takové polyisokyanáty, které se popisují v DE-OS 28 32 253, strany až 11.

Zpravidla se používají technicky snadno přístupné polyisokyanáty, příkladně 2,4- a 2,6-toluylendiisokyanáty a rovněž libovolné směsi těchto isomerů ("TDI"), polyfenyl- polymethylenpolyisokyanáty, které se vyrábějí anilin- formaldehydovou kondenzací a následnou fosgenací ("surový MDI") a polyisokyanáty obsahující karbodiimidové skupiny, urethanové skupiny, allofanátové skupiny, isokyanurátové skupiny, močovinnové skupiny nebo biuretové skupiny ("modifikované polyisokyanáty"), příkladně modifikované polyisokyanáty, které se odvozují od 2,4- a 2,6-toluylendiisokyanátu případně 4,4 - a/nebo 2,4 -difenylmethan- diisokyanátu. S výhodou se použije diisokyanátodifenylmethan (MDI) jako čistý monomer MDI nebo ve směsi s jeho vícejadernými hostology jako polymer MDI.

Jako výchozí složka B) se použijí sloučeniny s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty a s molekulovou hmotností zpravidla 250 až 12 500 g/mol. K nim patří

vedle sloučenin obsahujících aminoskupiny, thiolové skupiny nebo karboxylové skupiny sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny, s výhodou polyethery, polyestery, polykarbonáty, polylaktony a polyamidy, obzvláště sloučeniny obsahující 2 až 8 hydroxylových skupin, zvláště sloučeniny o molekulové hmotnosti 250 až 10 000, příkladně sloučeniny obsahující nejméně 2, zpravidla 2 až 8, s výhodou 2 až 4 hydroxylové skupiny, jaké jsou známé pro výrobu homogenních a celulárních polyurethanů a jaké se popisují příkladně v DE-OS 28 32 253, strany 11 až 18. Podle vynálezu připadají v úvahu také směsi různých sloučenin tohoto druhu.

Případně použité zesítující složky jsou rovněž sloučeniny s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty a s molekulovou hmotností 32 až 249. Také v tomto případě se jimi rozumí sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny a/nebo aminoskupiny a/nebo thiolové skupiny a/nebo karboxylové skupiny, s výhodou sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny a/nebo aminoskupiny, které slouží jako zesítující prostředek. Tyto sloučeniny mají zpravidla 2 až 8, s výhodou 2 až 4 vodíkových atomů reagujících s isokyanáty. Příklady takových sloučenin se popisují v DE-OS 28 32 253, strany 19 až 20.

Případně se mohou zároveň jako složka B2) použít plniva, nadouvadla, stabilizátory, aktivátory a další známé pomocné látky a přísady, jako emulgátory, inhibitory reakce, strukturní regulátory, změkčovadla, barviva a fungistaticky a bakteriostaticky účinné látky. Podrobnosti o způsobu použití a účinku těchto přísad se popisují v Kunststoff-Handbuch, svazek VII, vydáno Vieweg a Hötchtlén, Carl-Hansen-Verlag, München 1966, příkladně na stranách 103 až 113.

Jako případně zároveň použitá nadouvadla se použijí obvykle užívaná nadouvadla pro vypěnění polyurethanových pěnových hmot.

Příklady takových nadouvadél jsou alkany jako n-pentan, iso-pentan, směsi iso- a n-pentanů, cyklopentan, cyklohexan, směsi isomerů butanu a uvedených alkanů, částečně halogenované fluorchloruhlovodíky, jako 1,1,1-dichlorfluorethan (R 141b), částečně fluorované uhlovodíky jako 1,1,1,3,3,3-hexafluorbutan (R 356) nebo 1,1,1,3,3-pentafluorpropan (R 245 fa).

Polyurethanové plastické hmoty chráněné proti plameni podle vynálezu se mohou vyrábět jako elastomery litím, jako tvrdé nebo měkké pěny kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem výroby nebo jako vypěněné nebo masivní tvarové díly.

Pro případ, kdy se mají vyrábět strukturní tvarová tělesa, provádí se obvykle vypěnění v uzavřené formě. Přitom se reakční směs vnese do formy. Jako materiál formy přicházejí v úvahu kovy, příkladně hliník, nebo plastické hmoty, příkladně epoxidové pryskyřice. Vypěnění schopná reakční směs vypění ve formě a vytvoří tvarové těleso. Vypěnění ve formě se přitom může vést tak, aby tvarový díl měl na své horní straně buňkovou strukturu. Může se ale provádět také tak, že tvarový díl má kompaktní povrch a strukturované jádro. V této souvislosti se může postupovat tak, že se do formy vnese tolik reakční směsi schopné vypěnění, že vytvořená pěnová hmota právě vyplní formu. Může se pracovat ale také tak, že se do formy vnese více reakční směsi schopné vypěnění, než je potřebné k vyplnění vnitřku formy pěnovou

hmotou. V posledně jmenovaném případě se tak pracuje za podmínek "overcharging"; způsob tohoto druhu je známý příkladně z US-PS 3 178 490 a 3 182 104.

Samozřejmě se mohou také pěnové hmoty podle vynálezu vyrábět vypěněním v bloku nebo známým způsobem dvojitého pohyblivého pásu.

S výhodou se pěnové hmoty podle vynálezu vyrábějí jako integrální pěnové hmoty způsobem RIM (Reaction-Injection-Moulding).

Polyurethanové plastické hmoty podle vynálezu vykazují překvapivě dobré chování při hoření a jsou proto vhodné pro použití při stavbě kolejových vozidel. Z hlediska jejich chování při ohni odpovídají požadavkům DIN 5510.

Dalším předmětem vynálezu je proto použití výše popsaných polyurethanových plastických hmot při stavbě kolejových vozidel.

Dále uvedené příklady mají vynález vysvětlit, aniž by jej však omezovaly v jeho rozsahu.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1 až 3

Složení :

Baydur 6110 B	100 hmotnostních dílů
Fosfor červený/melamin	60 až 80 hmotnostních dílů
Desmodur 44 V 10	135 hmotnostních dílů

Zkušební desky se vyrobí s výrobní hustotou 700 kg/m^3 a o síle 10 mm. To se provádí na vysokotlakém pístovém dávkovacím přístroji Rimdomaten, řízeném elektronicky. Výroba se provádí na zařízení RIMDOMATEN firmy Hennecke (Německo, St. Augustin).

P ř í k l a d 4 až 6

Složení :

Baydur VP PU 1598	100 hmotnostních dílů
Fosfor červený/melamin	60 až 80 hmotnostních dílů
Desmodur 44 V 10	113 hmotnostních dílů

Pro příklady provedení 4 až 6 se zkušební desky vyrobí s výrobní hustotou 1200 kg/m^3 a o síle 4 mm. Výroba se provádí rovněž na zařízení RIMDOMATEN.

Pro pokusy příkladů provedení 1 až 6 se použije červený fosfor ve formě 50 % pasty (nosič : ricinový olej, Hostaflam AP 750, výrobce firma Hoechst) a melamin jako prášek s velikostí zrna d 99 175-200 μm (výrobce : firma DSM).

Zkoušky chování v ohni

Zkoušky chování v ohni materiálů a hotových dílů se provádí podle DIN 54 837. Při testu plamenem se zjišťuje třída hořlavosti (S), třída vývoje kouřových zplodin (SR) a třída skápnutí (ST). Pro zařazení do tříd hořlavosti se zohledňuje jak objem poničení během účinku plamene tak i doba dohořívání po ukončení účinku plamene.

Tabulka 1

Kriteria zařazení do tříd hořlavosti (S) podle DIN 5510

Třída hořlavosti	Zničená délka	Doba dohořívání
S2 nedosaženo	> 30 cm	libovolná
S2	≤ 30 cm	libovolná
S3	≤ 25 cm	≤ 100 s
S4	≤ 20 cm	≤ 10 s
S5	0 cm	0 s

Ke zjištění třídy vývoje kouřových zplodin se měří integrální úbytek světla po celou dobu pokusu.

Tabulka 2

Kriteria zařazení do tříd vývoje kouřových zplodin (SR) podle DIN 5510

Třída vývoje kouřových zplodin	Integrální úbytek světla
SR 1	≤ 100 % * min
SR 2	≤ 50 % * min

Posouzení třídy skápnutí se provádí podle kritérií nekapající, kapající případně kapající hořící. Odkapávání polyurethanu je méně ovlivněno ochrannými látkami proti ohni, spíše je materiálovou vlastností, která je dána chemickou strukturou. Zde zkoušené typy Baydur jsou tak silně zesítěné, že v testu skápnutí zpravidla bez problému obstály.

Tabulka 3

Kriteria zařazení do tříd skápnutí (ST) podle DIN 5510

Třída skápnutí	Pozorování
ST 1	nekapající
ST 2	nekape nebo odkapává nehořící*

* maximální doba dohořívání 20 s

Pro možnost širokého rozsahu použití PUR integrálních tvrdých pěnových hmot je třeba dosáhnout zařazení S4, SR2, ST2.

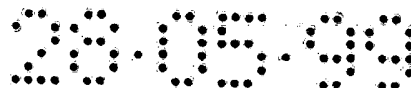
Krátký popis postupu podle DIN 54837

V plamenové skříni nebo odpovídajícím způsobem změněné plamenové šachtě se vystaví kolmo umístěné zkušební těleso plameni plynového hořáku s nastavcem pro široký plamen. Přitom se stanovuje délka zkušebního tělesa zničená ohněm, tvorba kouřových zplodin a chování při skápnutí.

Použije se 5 zkušebních těles o rozměrech 500 mm x 190 mm x d.

Přehledná tabulka příkladů provedení 1 až 6

Pokus č.	1	2	3	4	5	6
Ochranný prostředek 1	mela- min	červ. fosfor	červ. fosfor	mela- min	červ. fosfor	červ. fosfor
Koncentrace % hmot.	20	25	2	20	2	8
Ochranný prostředek 2	-	-	mela- min		mela- min	mela- min
Koncentrace % hmot.	-	-	20	-	20	20
Třída hoř- lavosti	S2	S2	S4	S3	S4	S3
Zničená délka cm	22,6	26,4	15,8	19,4	14,2	19,6
Doba doho- řívání cm	>120	28,4	1,6	46	4,6	50
Třída vývoje kouř.zplodin SR	SR1	SR1 ne dosaže no	SR2	SR1	SR2	SR1
Integrální hustota kouře % x min	66,8	198	30	61	40	79
Skápnutí ST	ST2	ST2	ST2	ST1	ST2	ST2



JUDr. MILOŠ VŠETNÍČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, HÉLIKOPRA E

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ochranné látky proti ohni pro polyurethanové plastické hmoty,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že sestávají z červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátů melaminu ve hmotnostním poměru 1:7,5 až 1:100.
2. Ochranné látky proti ohni podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr červeného fosforu k melaminu a/nebo derivátu melaminu činí 1:10 až 1:40.
3. Ochranné látky proti ohni podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako derivát melaminu použije melaminborát, melaminoxalát, melaminformiat, melaminpyrofosfát a/nebo dimelaminfosfát.
4. Ochranné látky proti ohni podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije červený fosfor ve formě pasty nebo prášku a melamin jako prášek s velikostí zrna v rozmezí 150 až 350 μm .
5. Způsob výroby polyurethanových plastických hmot chráněných proti plameni,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat
 - A) organický polyisokyanát se
 - B) sloučeninami s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 250 až 12

28.05.99

500,

- B1) případně zesítujícími prostředky s nejméně dvěma vodíkovými atomy reagujícími s isokyanáty o molekulové hmotnosti 32 až 249,
- B2) případně plnivy, nadouvadly, stabilizátory, aktivátory a/nebo dalšími známými pomocnými látkami a přísadami v přítomnosti
- C) směsi červeného fosforu a melaminu a/nebo derivátu melaminu ve hmotnostním poměru červeného fosforu k melaminu a/nebo derivátu melaminu 1:7,5 až 1:100.

6. Způsob podle nároku 5,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se směs C) použije ve hmotnostním poměru 10:90 až 50:50, vztaženo k součtu ostatních komponent.

7. Způsob podle některého z nároků 5 až 6;

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako polyisokyanát použije polymer-MDI-diisokyanát.

8. Způsob podle některého z nároků 5 až 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vyrobí polyurethanová integrální pěnová hmota.

9. Polyurethanová pěnová hmota, vyrobená podle některého z nároků 5 až 8,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyurethanová pěnová hmota splňuje požadavky na ochranu proti ohni podle DIN 5510.

10. Použití polyurethanové pěnové hmoty vyrobené podle nároků 5 až 8 při stavbě kolejových vozidel.