



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 39b⁵, 22/04

Zgłoszono: 07.02.1972 (P. 153345)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 22/04

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.05.1975

Twórcy wynalazku: Zbigniew K. Brzozowski, Jędrzej Kiełkiewicz, Bohdan Bednarek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania samogasnących poliuretanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania samogasnących poliuretanów o wzorze ogólnym 1 i o wzorze ogólnym 2, w których R oznacza aryl lub alkiloaryl, lub alkil, a X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, lub aryl, lub alkil, lub cykloheksyl, lub grupę nitrową, lub sulfonową, lub hydroksylową. Samogasnące poliuretany mają zastosowanie jako składniki farb, lakierów, spienionych materiałów izolacyjnych, szczególnie w budownictwie, jako środki pomocnicze we włókiennictwie oraz przemyśle skórzanym itp.

Dotychczas stosowane sposoby otrzymywania poliuretanów polegają na reakcji poliestrów, polieterów lub eterów, np. dianu z izocyjanianami dwu i trójfunkcyjnymi. Jednakże poliuretany takie, w przypadku bezpośredniego działania ognia, łatwo zapalają się. Stosowane dodatki zapobiegające paleniu, jak np. związki fosforu lub antymonu, aczkolwiek zmniejszają ich palność, to jednak wywołują cały szereg takich niekorzystnych zmian w ich cechach użytkowych, jak np. kruchość, pogorszenie własności dielektrycznych itp.

Znane są również samogasnące poliuretany oparte na hydroksyeterach chlorobisfenoli otrzymanych w reakcji chlorobisfenoli z tlenkami alkilenu szczególnie tlenkiem propylenu. Sposób ten wiąże się jednak z pewnymi niedogodnościami technologicznymi, gdyż otrzymywanie hydroksyeterów wymaga stosowania specjalnie przygo-

2

towanych kosztownych katalizatorów np. chlorku benzylotrójetyloamoniowego, które mogą w pewnych warunkach powodować dekompozycję produktu wyjściowego. Ponadto proces sieciowania tych poliuretanów wymaga stosowania podwyższonej temperatury.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania samogasnących poliuretanów, który byłby prosty technologicznie, a zwłaszcza nie wymagałby stosowania dodatkowo przygotowanych katalizatorów, które komplikują proces. Ponadto zostało postawione dodatkowe zadanie uzyskania takich poliuretanów, które charakteryzowałyby się natychmiastowym gaśnięciem po usunięciu źródła ognia i które mogłyby być sieciowane w temperaturze pokojowej.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć działając na dwu- lub trójfunkcyjne izocyjaniany eterami chlorobisfenoli o wzorze ogólnym 3 lub wzorze ogólnym 4, w których X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, lub aryl, lub alkil, lub cykloheksyl, lub grupę nitrową, lub grupę sulfonową, lub grupę hydroksylową, otrzymanymi w wyniku reakcji epichlorohydryny z chlorobisfenolami.

Reakcję otrzymywania bis/beta-hydroksy-gama-chloro-n-propylowych eterów/chlorobisfenoli z chlorobisfenoli i epichlorohydryny prowadzi się według schematu ogólnego 1 lub według schematu ogólnego 2, w temperaturze 50–120°C, w obec-

ności wodorotlenków metali alkalicznych użytych w ilości 0,01—0,5 mola na 1 mol chlorobisfenolu. Natomiast reakcję otrzymywania poliuretanów prowadzi się w temperaturze 15—120°C w bezwodnym środowisku organicznego rozpuszczalnika wobec trzeciorzędowych amin, korzystnie trójetylenoaminy lub związków cynoorganicznych np. chloru benzylocynowego jako katalizatorów.

Poliuretany otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się nie tylko natychmiastowym efektem samogaśnięcia, co jest spowodowane dużą ilością chloru w makrocząsteczce lecz także bardzo dobrą przyczepnością do podłoża. Ponadto sposób ten jest dogodny i nieskomplikowany technologicznie. Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. 28 g 2,2-bis/p-hydroksyfenylo/-1,1-dwuchloroetyleny (chlorobisfenol II) dodaje się do 37 g epichlorohydryny przy ciągłym mieszaniu i całość ogrzewa się do 85°C, przy czym dodaje się jednorazowo 0,4 g wodorotlenku sodu w 30% roztworze wodnym. Reakcję prowadzi się dalej przez 1 godzinę utrzymując roztwór w temperaturze 95—100°C. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny. Do pozostałości dodaje się 50 ml benzenu, przenosi do rozdzielacza i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Benzen i wodę oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 45 g eteru w postaci jasnożółtej, przezroczystej żywicy co stanowi 96% wydajności teoretycznej. 45 g tak otrzymanego bis/beta-hydroksy-gama-chloro-n-propyloвого eteru/chlorobisfenolu II rozpuszcza się w 100 ml benzenu.

Przy ciągłym mieszaniu roztworu i po ogrzaniu do temperatury 79°C dodaje się trzy krople trójetylenoaminy, po czym wkrapla się w ciągu 20 minut 12,3 g 2,4-toluileno-dwuizocyjanianu w 10 ml benzenu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 70°C przez 2 godz. Otrzymuje się 152 g roztworu polimeru o lepkości 15 000 cP. Do 30 g roztworu polimeru w benzenie dodaje się 4 g trójizocyjanianu o nazwie handlowej Izocyn PT, w postaci 75% roztworu w octanie etylu, 0,01 g chlorku dwubenzylocynowego oraz 15 g benzenu. Po dokładnym wymieszaniu otrzymany lakier położono na powierzchnię drewnianą. Po 4 godzinach sezo-

nowania w temperaturze pokojowej powłoka osiągnęła stan pyłosuchości, a po dalszych 20 godzinach nastąpiło pełne usieciowanie lakieru. Otrzymana powłoka lakiernicza posiada bardzo dobrą przyczepność do drewna. Drewno pokryte lakierem, a następnie umieszczone na kilkadziesiąt sekund w płomieniu palnika gazowego, gaśnie natychmiast po wyjęciu z płomienia.

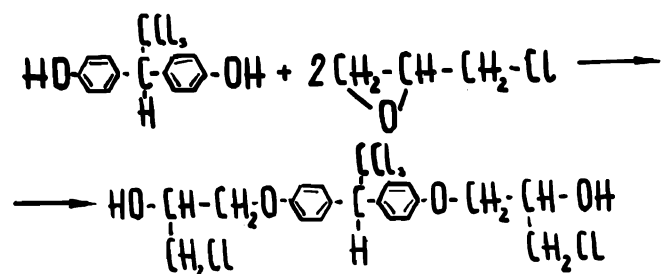
Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tą jednakże różnicą, że zamiast 28 g chlorobisfenolu II stosuje się 31,7 g 2,2-bis/p-hydroksyfenylo/-1,1,1-trójchloroetanu (chlorobisfenol I), a reakcję otrzymanego eteru bis/beta-hydroksy-gama-chloro-n-propylowego/chlorobisfenolu I z 2,4-toluilenodwuizocyjanianem prowadzi się wobec chlorku benzylocynowego dodanego w ilości 0,4 części wagowych na 100 części wagowych eteru.

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tą jednakże różnicą, że reakcję chlorobisfenolu II z epichlorohydryną prowadzi się wobec 1 g wodorotlenku potasu jako katalizatora.

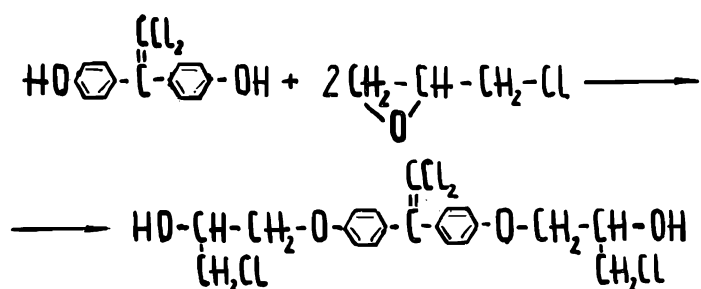
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania samogasnących poliuretanów o wzorze ogólnym 1 lub wzorze ogólnym 2, w których R oznacza aryl lub alkiloaryl, lub alkil, a X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub aryl lub alkil lub cykloheksyl lub grupę nitrową lub sulfonową lub hydroksyloową, na drodze reakcji dwu- lub trójfunkcyjnych izocyjanianów z eterami chlorobisfenoli wobec trzeciorzędowych amin lub związków cynoorganicznych jako katalizatorów, **znamienny tym**, że etery o wzorze ogólnym 3 lub wzorze ogólnym 4, w których X posiada wyżej podane znaczenie, otrzymane w wyniku reakcji epichlorohydryny z chlorobisfenolami, poddaje się poliadycji z dwu- lub trójfunkcyjnymi izocyjanianami w temperaturze 15—120°C.

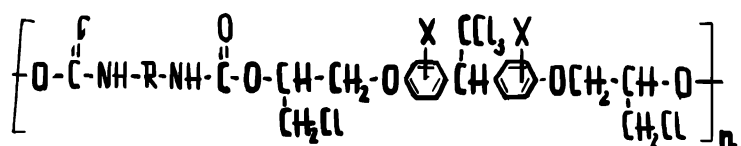
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się etery chlorobisfenoli otrzymane poprzez reakcję epichlorohydryny z chlorobisfenolami w temperaturze 50—120°C, w obecności wodorotlenków metali alkalicznych w ilości 0,01—0,5 mola na 1 mol chlorobisfenolu.



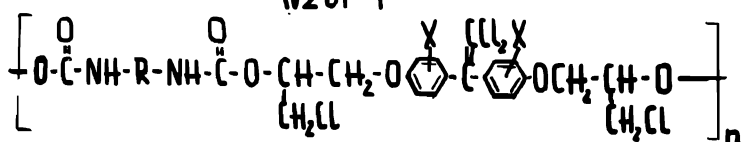
Schemat 1



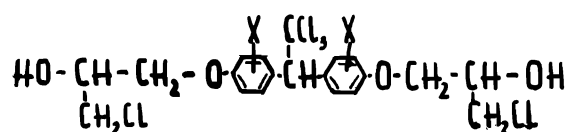
Schemat 2



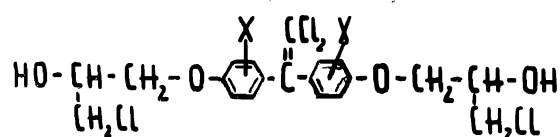
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4