



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 036 932** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 G 18/32//C 08 G 18/32, C 08 G 101:00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4894282/05, 29.01.1991  
(30) Приоритет: 30.01.1990 АТ А 197/90  
(46) Дата публикации: 09.06.1995  
(56) Ссылки: Патент ФРГ N 2932304, кл. C 08G 18/14, опублик.1980.

(71) Заявитель:  
Хеми Линц ГмбХ (АТ)  
(72) Изобретатель: Хейнрих Хорацек[АТ]  
(73) Патентообладатель:  
Хеми Линц ГмбХ (АТ)

(54) КОМПОЗИЦИЯ, ДИСПЕРСИЯ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИИ

(57) Реферат:  
Использование: для изготовления эластичного пенополиуретана. Сущность изобретения: композиция, содержащая меламин с размером частиц 0,01 - 0,10 мм одно из соединений, выбранное из группы, включающей: циануровую кислоту, аммелин, аммелид, трихлоризоциануровую кислоту и цианурхлорид, в сочетании с полиэфиром образует дисперсию, пригодную для дальнейшей переработки в пенополиуретан.

Получают дисперсию путем введения 25 - 70 мас.% меламина с размером частиц 0,01 - 0,10 мм и 0,2 - 5,0 мас.% соединения, выбранного из группы, включающей циануровую кислоту, аммелин, аммелид, трихлоризоциануровую кислоту и цианурхлорид, в полиэфир. Способ позволяет 50% от массы меламина заменить на бис-дибром-неопентил-гликоль-борнокислый гуанидин. 3 с. и 4 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 036 932 C1

RU 2 036 932 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 036 932** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 G 18/32//C 08 G 18/32, C  
08 G 101:00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4894282/05, 29.01.1991

(30) Priority: 30.01.1990 AT A 197/90

(46) Date of publication: 09.06.1995

(71) Applicant:  
**Khemi Lints GmbKh (AT)**

(72) Inventor: **Khejnrikh Khoratsek[AT]**

(73) Proprietor:  
**Khemi Lints GmbKh (AT)**

(54) **COMPOSITION, DISPERSION, METHOD OF DISPERSION PREPARING**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: composition containing melamine (particle size is 0.01-0.10 mm) and one of compound taken from the group involving cyanuric acid, ammeline, ammelide, trichloroisocyanuric acid and cyanurchloride in combination with polyester forms dispersion which can be used for processing to polyurethane foam. Dispersion is prepared by addition 25-70 wt. -% melamine (particle

size is 0.01-0.10 mm) and 0.2-5.0 wt.-% compound taken from the group involving cyanuric acid, ammeline, ammelide, trichloroisocyanuric acid and cyanurchloride to polyester. Method ensures to replace 50% of melamine mass for bis-dibromo-neopentyl-glycol-guanidine borate. Composition is used for elastic polyurethane foam preparing. EFFECT: improved method of preparing. 8 cl, 3 tbl

RU 2 0 3 6 9 3 2 C 1

RU 2 0 3 6 9 3 2 C 1

Изобретение касается композиции, содержащей меламина и циануровую кислоту, хлориды или бромиды циануровой кислоты или изоциануровой кислоты, и на ее основе стабильной дисперсии в полиэфирполиоле, а также способа получения дисперсии, пригодной для изготовления пенополиуретана.

При получении огнестойких пенополиуретанов оказывается особенно целесообразно вводить меламина в качестве огнезащитного средства. При этом дисперсия меламина в полиоле совмещается с изоцианатом, пенообразователем, а также с обычными добавками и вспомогательными средствами.

Недостаток меламина-полиол-дисперсий состоит в том, что их необходимо сейчас же перерабатывать, т.к. меламина уже через короткое время выпадает в осадок.

Известно, что стабильность при сохранении меламина-полиол-дисперсий можно повысить путем применения тонкомолотого меламина с размером частиц меньше 0,01 мм, а также путем использования кремниевой кислоты, перфторированных карбоновых кислот, алкилсульфоновых кислот, полиперфторированных эфиролов или сульфатов жирных спиртов в качестве стабилизаторов [1]

Недостаток этих полиол-дисперсий прежде всего в том, что указанный способ требует предварительного размалывания меламина и соответственно связанных с этим больших энергозатрат. Кроме того, использование тонкомолотого меламина способствует повышению вязкости дисперсий и, тем самым, затрудняет их применение и дальнейшую переработку.

Пеноматериалы, полученные из дисперсий с подобными мелкими частицами, обладают плохими механическими свойствами.

Цель изобретения состоит в создании стабильной, непенящейся меламина-полиол-дисперсии. Решить эту задачу можно благодаря препарату меламина или полученной на ее основе меламина-полиол-дисперсии с содержанием циануровой кислоты, хлоридов или бромидов циануровой или изоциануровой кислот, аммелина или аммелида.

Предметом изобретения является композиция, содержащая меламина 83-99,6 мас. преимущественно 83-99,3 мас. меламина со средним размером частиц 0,01-0,1 мм и 0,4-17 мас. преимущественно 0,7-17 мас. циануровой кислоты, хлоридов или бромидов циануровой или изоциануровой кислот, аммелина или аммелида, для получения стабильных дисперсий в полиэфироле, причем меламина на 0-50 мас. может быть заменен другим огнезащитным средством.

Далее предметом изобретения также является стабильная дисперсия меламина в полиэфирполироле с содержанием 25-70 мас. меламина, а также обычных добавок, которая отличается тем, что содержит 0,2-5 мас. циануровой кислоты, хлоридов или бромидов циануровой или изоциануровой кислот, аммелина или аммелида; содержит меламина с размером частиц 0,01-0,1 мм и этот меламина на 0,50 мас. может быть заменен огнезащитным средством.

Используемый согласно изобретению меламина имеется в продаже, например, как продукт фирмы Хеми-Линц, причем нет необходимости в его дополнительном измельчении.

Под средним размером частиц 0,01-0,1 мм нужно понимать то, что содержание этих частиц составляет, как минимум 90 мас. (DYN 6614 л) содержание меламина в дисперсии составляет 25-70 мас. причем повышенное содержание меламина в пеноматериалах способствует повышению огнестойкости, однако приводит к увеличению вязкости дисперсии. Дисперсии с содержанием твердых веществ преимущественно 50 мас. состоящие из меламина и циануровой кислоты, хлоридов или бромидов циануровой или изоциануровой кислот, аммелина и аммелида, имеют вязкость, превышающую в 5-15 раз вязкость вводимого полиэфирполиола.

Используемые циануровая кислота, хлориды или бромиды циануровой или изоциануровой кислот производят фирмы Degussa и Monsanto. Можно применять также моно-, ди- или трихлориды или моно-, ди или трибромиды или их смеси. Аммелид (2-амино-4,6-дигидрокси-1,3,5-триазин) или аммелин (2,4-диамино-6-гидрокси-1,3,5-триазин) производит фирма Chemic Linz.

Циануровая кислота, хлориды или бромиды циануровой или изоциануровой кислот, аммелид или аммелин вводят в количестве 0,2-5,0 мас. преимущественно 0,5-5,0 мас. в пересчете на готовую дисперсию. При высоком содержании меламина в дисперсии требуются незначительные добавки циануровой кислоты или ее производных, при низком содержании меламина в дисперсии соответственно повышают добавки циануровой кислоты или ее производных. Например, при содержании меламина в дисперсии 25-40 мас. добавляют 3-5 мас. циануровой кислоты или ее производных, при содержании меламина 40-60 мас. соответственно 0,3-3 мас. циануровой кислоты или ее производных и при содержании меламина 60-70 мас. 0,2-0,5 мас. добавок.

Дополнительно наряду со стабилизирующим действием увеличивается и вязкость дисперсии при повышенном содержании меламина.

Однако вязкость стабилизированной дисперсии согласно изобретению ниже, чем у дисперсий, полученных известным способом и содержащих меламина с размером частиц меньше 0,01 мм.

В качестве полиэфирполирола применяют необходимый в получении полиуретана полимеризат или поликонденсат, состоящий из этиленоксида, пропиленоксида или тетрагидрофурана. Молекулярная масса полиэфирола составляет обычно 200-6500 г/мол, ОН число 25-600, преимущественно 20-40. Можно применять также модифицированные полимерами полиолы и диспергированные полимеры, оказывающие влияние на структуру ячеек при получении пенополиуретана, например аддукты полимеров с алканоламин-изоцианатом.

Меламинасодержащая композиция или дисперсия меламина в полиэфирполиоле может содержать другие огнезащитные

средства, например, фосфор- или галогенсодержащие, как например, N-2,4,6-трибромфенилмалеинимид (Chemic Linz), гуанидин бис-дибромнеопентилборной кислоты (SA 136 фирмы Fa. Chemic Linz), трис-1,3-дихлорпропилфосфат (Amgard<sup>R</sup>TDCP/LV фирмы Albright and Wilson), эфир бис-(хлорэтил)-фосфорной кислоты, дизфир с бис-2,2-дихлорметил-1,3-пропандиолом, тетракис-(2-хлорэтил)-этилендифосфат (Thermolin 101 фирмы Fa. Olin) и трис-дихлорэтилфосфат (Disflamoll TCA фирмы Bayer), причем гуанидин бис-дибромнеопентилгликольборной кислоты дает особенно хорошие результаты.

В качестве порофора можно добавлять в дисперсию обычную воду или галогенированные углеводороды, например трихлорфторметан, дихлордифторметан или метилхлорид.

Далее дисперсии меламина в полиэфирполиоле могут содержать добавки, обычно используемые для получения полиуретана, как например, катализаторы, средства для роста цепи, смачиватели, стабилизаторы пены, регуляторы порообразования, стабилизаторы, наполнители и вспомогательные вещества.

В качестве катализаторов можно использовать каприлат олова, дибутилоловодилаурат или диазобикаклоктан (например, Dabco<sup>R</sup> 33 LV фирмы Fa. Air Products), в качестве стабилизаторов пены полисилоксан полиоксикаллен сополимеры, например, силикон 5043 фирмы Dow Corning; в качестве смачивателей диэтаноламин или глицерин; в качестве средства для роста цепи бутандиол или этиленгликоль.

Дисперсии согласно изобретению нельзя просто получить и вспенить. Их получают путем простого смешения меламина, циануровой кислоты и ее производных и необходимых добавок при 20-80°C и последующей гомогенизации, например, с помощью обычной корной мешалки. Применения шаровой мельницы не требуется.

Дисперсии используют преимущественно для получения огнестойких пенополиуретанов.

Пример сравнения 1. В смеситель объемом 1 м<sup>3</sup> с якорной мешалкой загружают 325 г модифицированного полимерами полиэфирполиола с вязкостью при 25°C 1500 мП и ОН-числом 31 (соответствует Desmophen<sup>R</sup> 7652 фирмы Bayer) и при 80°C и скорости вращения 60 об/мин. вводят в течение 30 мин 325 кг меламина, соответствующего 50%-ному содержанию в дисперсии. Скорость вращения выбирают таким образом, чтобы возникло слабое комкование. Затем для гомогенизации дисперсию перемешивают еще 120 мин. Полученная дисперсия имеет вязкость 14000 мП (20°C) и осадок выпадает через 3 дня.

Пр и м е р 1. В смеситель объемом 1 м<sup>3</sup> с якорной мешалкой загружают 325 кг модифицированного полимерами полиэфирполиола, соответствующего Desmophen<sup>R</sup> 7652 фирмы Bayer, и при 80°C и скорости вращения 60 об/мин в течение 30 мин вводят смесь из 9,75 кг циануровой кислоты (Fa CdF) со средним размером

частиц менее 0,2 мм и 315,25 кг меламина (Fa. Chemic Linz). Применяемый меламин состоит на 95 мас.ч. из частиц, имеющих размеры 0,01-0,1 мм (DYN 66141).

Полученная смесь содержит 3 мас.ч. циануровой кислоты и 97 мас.ч. меламина, в расчете на общую массу смеси. Затем для гомогенизации дисперсию еще перемешивают 120 мин. Вязкость полученной дисперсии равна 15000 мП (20°C), она более 6 мес была физически и химически стабильна без седиментации.

П р и м е р ы 2-11. Аналогично примеру 1 получают дисперсии, содержащие меламин и циануровую кислоту или соответствующие их производные в полиэфирполиоле марки Desmophen<sup>R</sup> 7652. Кроме того, в примере 11 используют бис-дибром-неопентил-гликоль-борнокислый гуанидин (SA 136, Хеми Линц) в качестве второго огнезащитного средства. Используемые количества приведены в табл.1, составы смесей (меламинсодержащих композиций) в табл.2.

Получение пеноматериалов.

В соответствии с примерами 1-7, 10-11, полученную меламин

полиэфирполиол-дисперсию смешивают, согласно следующим рецептурам: 80 мас.ч. меламин дисперсии, 60 мас.ч. соответствующего полиола, 1,5 мас.ч. воды в качестве вспенивателя, 0,05 мас.ч. дибутилоловодилаурата в качестве катализатора, 0,5 мас.ч. 85%-ного диэтаноламин в качестве смачивателя и 0,08 мас.ч. Dabco<sup>R</sup> 33 LV (33% -ный раствор триэтилендиамин в дипропиленгликоле, Fa.Air Products) (в качестве катализатора, 1 мас.ч. силикона 5043 Dow Corning) в качестве стабилизатора пены, 5 мас.ч. Thermolin<sup>R</sup> 101 (тетракис-(2-хлорэтил) этилендифосфат, Fa. Olin) и 10 мас.ч. Frigen<sup>R</sup> 11 (Hoechst).

При применении меламинсодержащей дисперсии по примеру 8 получают такую же смесь, но с тем различием, что добавляют 140 мас.ч. дисперсии меламина и не добавляли дополнительно полиола. В примере 9 берут 57 мас.ч. меламинсодержащей дисперсии и 83 мас.ч. полиола.

Затем эти смеси в течение 3 с смешивают с 22 мас.ч. толуилидендиизоцианата (ТДУ 80 фирмы Bayer) и для образования пенополиуретана выливают в открытую форму. Время активности каждый раз длится до 20 с, время подъема 60 с, и время растяжения до 90 с.

Полученный пенополиуретан испытывают на прочность на разрыв (DYN 53571), на прочность на раздир (DYN 53575), на остаточную деформацию давления при 90% -ной деформации (DYN 53572), плотность (DYN 53420), а также на горючесть (BS 5852-2).

Согласно BS 5852-2 кг 1 кг пенополиуретана воспламеняется с G1b 5, причем максимальные потери массы составляют 60 г. Значения вместе с показателями механических свойств мягких пеноматериалов представлены в табл.3.

#### Формула изобретения:

1. Композиция, включающая меламин и модификатор, отличающаяся тем, что она содержит меламин со средним размером

частиц 0,01 0,1 мм, а в качестве модификатора соединение, выбранное из группы, включающей циануровую кислоту, аммелин, аммелид, трихлоризоциануровую кислоту и цианурхлорид, при следующем соотношении компонентов композиции, мас.

Меламин со средним размером частиц 0,01 0,1 мм 83,0 99,6

Указанный модификатор 0,4 17,0

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит до 50% от массы меламина бисдибром-неопентилгликольборноокислый гуанидин.

3. Дисперсия, включающая полиэфир и меламин, отличающаяся тем, что она содержит меламин со средним размером частиц 0,01 0,1 мм и дополнительно модификатор, выбранный из группы, включающей циануровую кислоту, аммелин, аммелид, трихлоризоциануровую кислоту и цианурхлорид при следующем соотношении компонентов дисперсии, мас.

Меламин со средним размером частиц 0,01 0,1 мм 25,0 70,0

Указанный модификатор 0,2 5,0

Полиэфир Остальное

4. Дисперсия по п.3, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит до 50% от массы меламина

5 бисбром-неопентилгликольборноокислый гуанидин.

5. Дисперсия по пп. 3 и 4, отличающаяся тем, что в качестве полиэфира она содержит полиэфирполиол с гидроксильным числом 20 40.

10 6. Способ получения дисперсии, включающей полиэфир и меламин, отличающийся тем, что 25 70% от массы дисперсии меламина со средним значением размера частиц 0,01 0,1 мм и 0,2 5,0% от массы дисперсии соединения, выбранного из группы, включающей циануровую кислоту, аммелин, аммелид, трихлоризоциануровую кислоту и цианурхлорид, вводят в полиэфир и гомогенизируют.

15 7. Способ по п.6, отличающийся тем, что до 50% от массы меламина заменяют на бисдибромнеопентилгликольборноокислый гуанидин.

25

30

35

40

45

50

55

60

## Дисперсии меламина в полиэфирполиолах

Пример	Меламин		Циануровая кислота или ее производные		Полиэфирполиол*		Вязкость, 20°С, мПа·с	Плотность 20°С, г/мл
	кг	мас. %	кг	мас. %	кг	мас. %		
Сравн.	325	50	–	–	325	50	14000	1,22
1	315,25	48,5	9,75	1,5 ЦК	325	50	15000	1,22
2	312	48	13	2 ЦК	325	50	20000	1,22
3	305,5	47	19,5	3 ЦК	325	50	18500	1,22
4	312	48	13	2 АН	325	50	14500	1,22
5	312	48	13	2 АД	325	50	16500	1,22
6	315,25	48,5	9,75	1,5 ТХИ	325	50	18000	1,22
7	315,25	48,5	9,75	1,5 ЦХ	325	50	18000	1,22
8	162,5	26	32,5	5 АД	455	70	8000	1,16
9	455	70	3,25	0,5 ЦК	192	29,5	40000	1,37
10	327,7	49,8	1,3	0,2 ЦК	325	50	18000	1,22
11	158	24,25	9,75	1,5 ЦК	325	50	19500	1,22
	158**	24 25***						

\*ЦК – циану;

АН – амелин;

АД – амелид;

ТХИ – трихлоризоциануровая кислота;

ЦХ – цианурхлорид;

\*\*Десмофен 7652;

\*\*\* SA 136.

Таблица 2

## Составы меламина-содержащих композиций

Пример	Меламин, мас. %	SA 136, мас. %	Циануровая кислота или ее производное*, мас. %
1	97		3 ЦК
2	96		4 ЦК
3	94		6 ЦК
4	96		4 АН
5	96		4 АД
6	97		3 ТХИ
7	97		3 ЦХ
8	83		17 АД
9	99,3		0,7 ЦК
10	99,6		0,4 ЦК
11	48,5	48,5	3 ЦК

\*ЦК – циануровая кислота;  
 АН – аммелин;  
 АД – аммелид;  
 ТХИ – трихлоризоциануровая кислота;  
 ЦХ – цианурхлорид.

Таблица 3

## Мягкие пеноматериалы

Пример	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на раздир, Н/м	Прочность на разрыв, кПа	Остаточная деформация давления при 90% деформации	Горючесть по потере массы, г	Навеска, г
1	39	275	95	10	20	1005
2	40	280	102	9	16	1010
3	41	285	100	8	18	995
4	38	270	94	7	19	1000
5	41	290	105	10	21	1003
6	39	279	101	9	17	1003
7	40	281	97	11	15	1011
8	30	270	80	7	22	960
9	35	275	105	10	20	980
10	40	265	95	12	17	1010
11	38	285	85	10	19	990