



(51) МПК  
*C08K 5/00* (2006.01)  
*C08K 5/3492* (2006.01)  
*C09K 21/00* (2006.01)  
*C09K 21/04* (2006.01)  
*C09K 21/10* (2006.01)  
*C09K 21/12* (2006.01)  
*C08K 3/00* (2006.01)  
*C08K 3/32* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2010107383/05, 25.07.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**25.07.2008**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**28.07.2007 DE 102007035417.9**(43) Дата публикации заявки: **27.11.2011** Бюл. № 33(45) Опубликовано: **20.08.2013** Бюл. № 23(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **DE 4003231 A1, 08.08.1991. US 4966931 A1, 30.10.1990. US 4504610 A1, 12.03.1985. JP 5311034 A1, 22.11.1993. RU 2298551 C2, 10.05.2007. RU 2040533 C1, 25.07.1995.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **01.03.2010**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2008/059829 (25.07.2008)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2009/016129 (05.02.2009)**

Адрес для переписки:

**105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1, секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"**

(72) Автор(ы):

**ФУТТЕРЕР Томас (DE),  
НЭГЕРЛЬ Ханс-Дитер (DE),  
ФИБЛА Винсенс-Манс (ES),  
МЕНГЕЛЬ Зигфрид (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ  
КГ (DE)****(54) ОГНЕСТОЙКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерному материалу, в частности к термопластичному эластомеру, содержащему безгалогеновый антипирен, включенный в полимерную матрицу. Антипирен содержит (А) покрытый(-е) полифосфат(-ы) аммония в кристаллической модификации II и/или его(их) производные и (Б) олигомерное или полимерное производное 1,3,5-триазина или смеси нескольких таких производных. Антипирен также содержит, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из (В) фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и

неорганических фосфонатов и фосфинатов, станнатов, молибдатов или боратов элементов главных подгрупп II, III, IV или элементов из числа Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo и (Г) полученных форконденсацией производных меламина, солей меламина и его аддуктов, этилендиаминфосфата, пиперазинфосфата, пиперазинполифосфата, 1,3,5-тригидроксиэтилизоцианурата, 1,3,5-триглицидилизоцианурата и триаллилизотиоцианурата. Массовое соотношение между компонентами А и Б составляет от 10:1 до 1:1 и на долю компонентов А и Б совместно приходится от 60 до 99 мас.%, а на долю

компонентов В и Г совместно приходится от 1 до 40 мас.% от общей массы компонентов А, Б, В и Г. При этом содержание хлора в компоненте Б составляет менее 1 мас.% и/или содержание хлора во всем полимерном материале составляет менее 1500 мас.ч./млн. Антипирен можно применять в меньших

концентрациях при одновременно высоком огнезащитном действии, он обладает малой водорастворимостью и разлагается при более высоких температурах по сравнению с известными антипиренами. 12 з.п. ф-лы, 3 табл., 11 пр.

RU 2 4 9 0 2 8 7 C 2

RU 2 4 9 0 2 8 7 C 2



(51) Int. Cl.

*C08K 5/00* (2006.01)*C08K 5/3492* (2006.01)*C09K 21/00* (2006.01)*C09K 21/04* (2006.01)*C09K 21/10* (2006.01)*C09K 21/12* (2006.01)*C08K 3/00* (2006.01)*C08K 3/32* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010107383/05, 25.07.2008**(24) Effective date for property rights:  
**25.07.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**28.07.2007 DE 102007035417.9**(43) Application published: **27.11.2011 Bull. 33**(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**(85) Commencement of national phase: **01.03.2010**(86) PCT application:  
**EP 2008/059829 (25.07.2008)**(87) PCT publication:  
**WO 2009/016129 (05.02.2009)**

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,  
seksija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**FUTTERER Tomas (DE),  
NEhGERL' Khans-Diter (DE),  
FIBLA Vinsens-Mans (ES),  
MENGEL' Zigfrid (DE)**

(73) Proprietor(s):

**KhEMIShE FABRIK BUDENKhAJM KG (DE)****(54) FIRE-RESISTANT POLYMER MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a polymer material, particularly a thermoplastic elastomer, which contains a halogen-free fire-retardant which is included in a polymer matrix. The fire-retardant contains (A) coated ammonium polyphosphate(s) in a crystalline modification II and/or derivatives thereof and (B) an oligomer or polymer derivative of 1,3,5-triazine or mixtures of several such derivatives. The fire-retardant also contains at least one compound selected from (C) phosphates, pyrophosphates, polyphosphates, organic and inorganic phosphonates and phosphinates, stannates, molybdates or borates of elements of main subgroups II, III, IV or elements selected from Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo and (D) pre-condensed malamine derivatives, melamine salts and adducts thereof, ethylenediamine

phosphate, piperazine phosphate, piperazine polyphosphate, 1,3,5-trihydroxyethylisocyanurate, 1,3,5-triglycidylisocyanurate and triallylisocyanurate. The weight ratio of component A to component B ranges from 10:1 to 1:1 and content of components A and B together ranges from 60 to 99 wt %, and content of components C and D together ranges from 1 to 40 wt % of the total weight of components A, B, C and D. Content of chlorine in component B is less than 1 wt % and/or content of chlorine in the entire polymer material is less than 1500 ppmw.

EFFECT: fire-retardant can be used in lower concentrations with high fire-retardant action, has low water-solubility and decomposes at higher temperatures compared with existing fire-retardants.

13 cl, 3 tbl, 11 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерному материалу, содержащему безгалогеновый антипирен, включенный или введенный в полимерную матрицу (основу).

Предпосылки создания изобретения

Термопластичные полимеры, включая термопластичные эластомеры, используются в самых разнообразных областях, например, в электрооборудовании, электронике, строительстве, инженерном оборудовании зданий, автомобилестроении и транспортных средствах общего пользования. Такие полимеры имеют оптимальные механические свойства и обладают хорошей перерабатываемостью и высокой химической стойкостью. Одна из возможностей придания подобным полимерам огнестойкости заключается в добавлении к ним галогенсодержащих антипиренов с триоксидом сурьмы. Другая возможность заключается в добавлении безгалогеновых веществ, таких как гидроксиды металлов, органические либо неорганические фосфаты или фосфонаты, например, полифосфаты аммония, совместно с обладающими синергетическим действием веществами, такими как источники углерода и порообразователи.

В последнее время постоянно возрастающее значение приобретают прежде всего безгалогеновые антипирены, поскольку они в отличие от антипиренов, содержащих хлорированные или бромированные органические соединения, при возникновении пожара образуют меньше дыма и обычно классифицируются как экологичные. Из числа ингибирующих горение веществ в безгалогеновых антипиренах используют прежде всего производные фосфорной кислоты, пирофосфорной кислоты и полифосфорных кислот. Аммониевые и меламиновые производные вышеуказанных веществ, а также пиперазинфосфат и этилендиаминфосфат обладают свойством вспениваться при высоких температурах в составе формовочных масс с образованием объемистых защитных слоев, изолирующих тем самым от источника тепла или нагрева. Подобное свойство можно дополнительно повысить добавлением обладающих синергетическим действием веществ. Вспенивание или так называемое вспучивание происходит при этом в отличие от принципа действия галогенсодержащих антипиренов без образования повышенных количеств дыма.

Применение вышеуказанных антипиренов в полиолефинах часто не позволяет придать им достаточную огнестойкость, и поэтому к ним необходимо дополнительно добавлять обладающие синергетическим действием вещества, такие, например, как источники углерода и вспениватели. С целью обеспечить достаточную эффективность подобных антипиреновых композиций антипирен к полимеру необходимо при этом часто добавлять в очень больших количествах, что приводит к изменению прежде всего механических и электрических свойств полимера.

В настоящее время наиболее эффективными антипиренами считаются смеси полифосфата аммония с аминами, например, смеси с меламиновыми соединениями и/или пентаэритритом. К другим известным вспучивающимся смесям относятся таковые на основе полифосфатов аммония в сочетании с 1,3,5-трис-гидроксиэтилизотиоциануровой кислотой.

Однако недостаток таких смесей состоит в том, что они даже после их введения в полимер обладают исключительно высокой водорастворимостью, из-за чего они частично вымываются и поэтому становятся более неспособны проявлять свое действие. Помимо этого они обладают низкой температурой разложения, из-за чего еще в процессе формования пластмассовых изделий из защищаемых полимеров

происходит частичное разложение антипиреновой добавки. Кроме того, такие смеси несмотря на их повышенную эффективность необходимо использовать в полимере в высоких концентрациях, из-за чего ухудшается перерабатываемость полимера и снижается его гибкость.

Задача изобретения

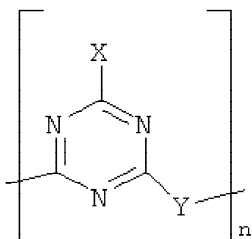
Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача предложить полимерный материал, содержащий безгалогеновый антипирен, включенный или введенный в полимерную матрицу, при этом такой безгалогеновый антипирен должен обладать лучшим по сравнению с уровнем техники огнезащитным действием, допускать возможность его применения в полимерном материале в меньших концентрациях при одновременно высоком огнезащитном действии, обладать малой водорастворимостью и разлагаться лишь при более высоких температурах, чем известные антипирены, предпочтительно при температурах, превышающих температуру переработки полимеров, а сам подобный полимерный материал должен обладать высокими физико-химическими свойствами, высокой огнестойкостью и одновременно с этим высокой водостойкостью.

Описание изобретения

Согласно изобретению положенная в его основу задача решается с помощью полимерного материала, содержащего включенный или введенный в полимерную матрицу безгалогеновый антипирен, который содержит по меньшей мере следующие компоненты А и Б:

А: полифосфат(-ы) аммония и/или его(их) производные,

Б: олигомерное или полимерное производное 1,3,5-триамина или смеси нескольких таких производных общей формулы



в которой

X обозначает морфолиногруппу, пиперидиногруппу или группу-производное пиперазина,

Y обозначает двухвалентную группу-производное пиперазина и

n обозначает целое число больше 1, а также содержит по меньшей мере одно выбранное среди следующих компонентов В и Г соединение:

В: фосфаты, пирофосфаты, полифосфаты, органические и неорганические фосфонаты, органические и неорганические фосфинаты, станнаты, молибдаты или бораты элементов главных подгрупп II, III, IV или элементов побочных подгрупп из числа Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo,

Г: полученные форконденсацией производные меламина, соли меламина и его аддукты, этилендиаминфосфат, пиперазинфосфат, пиперазинполифосфат, 1,3,5-тригидроксиэтилизотиоцианурат, 1,3,5-триглицидилизотиоцианурат, триаллилизотиоцианурат,

при этом массовое соотношение между компонентом А и компонентом Б составляет от 10:1 до 1:1 и на долю компонентов А и Б совместно приходится от 60 до 99 мас.%, а на долю компонентов В и Г совместно приходится от 1 до 40 мас.% от общей массы компонентов А, Б, В и Г, и представляющего собой термопластичный

эластомер (ТПЭ).

В одном из вариантов осуществления изобретения полимерный материал содержит безгалогеновый антипирен в количестве от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 40 мас.%.

5 Компонент А охватывает и покрытый(-ые), и непокрытый(-ые) полифосфат(-ы) аммония и/или их производные.

10 Под термином "покрытые полифосфаты аммония" при этом подразумеваются не только просто покрытый полифосфат аммония, но и покрытый и сшитый полифосфат аммония. Подобное покрытие при добавлении антипирена к полимеру в отличие от непокрытого полифосфата аммония повышает термическую стойкость, снижает водорастворимость, а также улучшает совместимость с полимерной матрицей, в которую вводят антипирен. Компонент А в покрытой форме можно получать путем  
15 нанесения покрытия на частицы порошка или гранулята полифосфата аммония или его производного.

Компонент А добавляется к антипирену в виде порошка или гранулята и при пожаре вызывает образование дыма в гораздо меньших количествах по сравнению с галогенсодержащим антипиреном.

20 Компонент Б представляет собой олигомер или полимер производного 1,3,5-триамина или смесь нескольких таких олигомеров или полимеров и в сочетании с фосфатами также является обладающим огнезащитным действием веществом. Компонент Б при воздействии высоких температур или при контакте с пламенем разлагается до углеродсодержащего остатка с образованием невоспламеняющихся  
25 газов, включая воду, диоксид углерода, аммиак и азот. Компонент Б в предлагаемой в изобретении вспучивающейся смеси служит источником углерода.

Использование компонентов А и Б в массовом соотношении между ними от 10:1 до 1:1 обеспечивает оптимальное огнезащитное действие. Применение компонента Б в  
30 меньшем или большем количестве привело бы к снижению эффективности антипирена. В этом отношении компоненты А и Б предпочтительно использовать в массовом соотношении между ними от 6:1 до 2:1, особенно предпочтительно от 5:1 до 3:1. Предпочтительно далее использовать компоненты А и Б совместно в количестве от 85 до 99 мас.%, особенно предпочтительно от 90 до 95 мас.%, а  
35 компоненты В и Г совместно - в количестве от 1 до 15 мас.%, особенно предпочтительно от 5 до 10 мас.%, от общей массы компонентов А, Б, В и Г.

В качестве компонента В используются вещества, прежде всего соли, наличие которых в предлагаемом в изобретении антипирене приводит к дальнейшему  
40 уменьшению дымообразования. Благодаря этому при пожарах существенно снижается выделение токсических веществ с дымом и одновременно с этим улучшается действие антипирена. Кроме того, этот компонент повышает эффективность антипирена и улучшает механические свойства полимера, в котором используется такой антипирен.

45 В качестве компонента Г используются полученные форконденсацией производные меламина и/или соли меламина и его аддукты, этилендиаминфосфат, пиперазинфосфат, пиперазинполифосфат, 1,3,5-тригидроксиэтилизотиоцианурат, 1,3,5-триглицидилизотиоцианурат, триаллилизотиоцианурат или их смеси. В качестве примера полученных форконденсацией производных меламина можно назвать мелем, мелон,  
50 мелам, цианурат меламина, борат меламина, ортофосфат меламина, пирофосфат меламина, димеламинпирофосфат и полифосфат меламина.

Соединения, используемые в качестве компонента Г, служат порообразователями.

Полученные форконденсацией производные меламина и/или соли меламина и его аддукты настолько стабильны, что в процессе переработки пластмассы, содержащей антипирен, не происходит реакция поликонденсации или реакция разложения, благодаря чему существенно улучшается перерабатываемость пластмассы.

Одновременно с этим сохраняется огнезащитное действие, соответственно огнестойкость.

Соединения, используемые в качестве компонента Г, имеют сравнимую с полифосфатом аммония или более высокую температуру разложения и поэтому повышают эффективность полифосфата аммония или его производных. При применении в пластмассе сохраняются ее стойкость, перерабатываемость и механическая прочность.

Указанные компоненты предлагаемого в изобретении антипирена способствуют также в предлагаемой в изобретении композиции улучшению механических свойств полимера, в котором используется такой антипирен.

Еще одно преимущество предлагаемого в изобретении антипирена состоит в том, что по сравнению с традиционными антипиренами его можно использовать в меньших количествах при столь же хорошем или даже лучшем действии, благодаря чему снижается также стоимость содержащей подобный антипирен пластмассы и оказывается меньшее влияние на ее механические свойства, соответственно не ухудшаются ее механические свойства. Предлагаемые в изобретении антипирены даже при их применении в концентрации ниже 30% в тонкослойной пластмассе обеспечивают исключительно высокое огнезащитное действие.

В предпочтительном варианте компонент А представляет собой или содержит покрытый(-ые) полифосфат(-ы) аммония и/или его(их) производные. Покрытие компонента А не только значительно снижает водорастворимость, но и повышает термическую стойкость полифосфата аммония, снижает химическую активность полифосфата аммония в отношении других компонентов антипирена, а также повышает совместимость с полимером, в котором используется такой антипирен.

В одном из вариантов компонент А предлагаемого в изобретении антипирена выбран из покрытых полифосфатов аммония в кристаллической модификации I, II или V и их смесей.

В особенно предпочтительном варианте компонент А представляет собой покрытый и/или непокрытый полифосфат аммония в кристаллической модификации II, которая по сравнению с другими его кристаллическими модификациями почти не растворима в воде. Речь при этом идет о порошкообразном веществе, которое даже без покрытия обладает хорошим огнезащитным действием при одновременно низкой водорастворимости. Преимущество, связанное с применением покрытого полифосфата аммония в кристаллической модификации II, состоит в том, что он обладает повышенной термической стойкостью и повышенной совместимостью с полимерами, благодаря чему улучшаются диспергирование антипирена в полимере и его перерабатываемость, соответственно технологические свойства и повышается эффективность противопожарной защиты.

Полифосфат аммония и/или его производные предпочтительно при этом покрывают меламином, меламино-формальдегидной смолой, производными меламина, силанами, силоксанами или полистиролами. При этом между дисперсным полифосфатом аммония и/или его производным и материалом покрытия образуется ионная связь с заменой аммиака, связанного с полифосфатом аммония, материалом покрытия. Такое соединение обладает исключительно высокой стабильностью, и

поэтому при переработке пластмассы покрытие остается практически неизменным.

5 Покрытый меламином полифосфат аммония получают при температуре более 250°C. Продолжительность реакции при этом должна быть такой, чтобы возможно присутствующий в избытке меламин полностью прореагировал с поверхностью полифосфата аммония, заменив при этом аммиак и прочнее связавшись с полифосфатом аммония.

10 Предпочтительно далее покрывать частицы полифосфата аммония меламином, меламино-формамльдегидной смолой, производными меламина, силанами, силоксанами или полистиролами с последующим сшиванием. Сшивание меламинового покрытия обеспечивает дальнейшее снижение водорастворимости полифосфата аммония и обычно проводится взаимодействием с формальдегидом. Такой способ хорошо известен специалистам в данной области.

15 На долю покрытия полифосфатов аммония и/или их производных предпочтительно должно приходиться от 0,1 до 20 мас.%, более предпочтительно от 1 до 10 мас.%, в пересчете на всю массу покрытых полифосфатов аммония и/или их производных. При таком соотношении между полифосфатом аммония и покрытием обеспечивается оптимальная защита полифосфата аммония, благодаря которой обеспечивается также оптимальная способность полифосфата аммония связываться с полимером, в котором должен использоваться антипирен. Одновременно с этим при указанном соотношении покрытие присутствует не в столь большом избытке, при котором происходит отделение свободного материала покрытия, слабее связанного с полифосфатом аммония.

25 В особенно предпочтительном варианте средний размер D50 покрытых частиц полифосфата аммония или его производного составляет, включая покрытие, от 5 до 30 мкм, прежде всего от 5 до 20 мкм, наиболее предпочтительно от 7 до 18 мкм. Частицы больших размеров не поддаются достаточно однородному диспергированию в полимере и поэтому при определенных условиях отрицательно влияли бы на его свойства. Частицы же меньших размеров также менее предпочтительны, поскольку сложно обеспечить их точное дозирование.

30 У покрытого полифосфата аммония и/или его производного средний размер D50 частиц полифосфата аммония и/или его производных в виде сердцевины покрытых частиц в предпочтительном варианте составляет примерно 7 мкм. Преимущество, связанное с таким размером частиц, прежде всего состоит также в том, что предлагаемые в изобретении антипирены имеют по сравнению с ранее известными антипиренами высокую температуру разложения и тем самым обладают исключительно высокой термической стойкостью.

40 В качестве компонента Б предпочтительно использовать олигомерное или полимерное производное 1,3,5-триазина, у которого n представляет собой целое число от 2 до 50, особенно предпочтительно от 2 до 30, прежде всего от 3 до 9. При получении подобных олигомеров или полимеров обычно образуются смеси с цепями разной длины. В предлагаемом в изобретении антипирене можно использовать и такие образующиеся при полимеризации смеси, при этом более 70%, предпочтительно более 80%, особенно предпочтительно более 90%, применяемых олигомеров и полимеров должны иметь длину цепи n от 2 до 50, предпочтительно от 2 до 30, особенно предпочтительно от 3 до 9. При этом возможно использование и гетерополимеров, и гомополимеров.

50 К предпочтительным мономерам производного 1,3,5-триазина в качестве компонента Б относятся 2-пиперазинилден-4-морфолино-1,3,5-триазин и 2-

пиперазинилен-4-пиперидино-1,3,5-триазин. Возможно также использование смешанных олигомеров или полимеров вышеуказанных веществ. Синергетический эффект от применения указанных полимеров или олигомеров в сочетании с покрытым полифосфатом аммония и/или его производными проявляется прежде всего в  
5 повышении эффективности антипирена.

Соединения, которые используются в качестве компонента В и которые дополнительно повышают эффективность антипирена и прежде всего позволяют добавлять антипирен в малых количествах, представляют собой соли металлов,  
10 прежде всего дигидроортофосфат цинка  $Zn(H_2PO_4)_2$ , борат цинка, ортофосфат цинка  $Zn_3(PO_4)_2$ , пирофосфат цинка  $Zn_2P_2O_7$ , полифосфат цинка общей формулы  $oZnO \cdot pP_2O_5 \cdot qH_2O$ , где  $o$  и  $p$  обозначают числа от 1 до 7, а  $q$  обозначает число от 0 до 7, гидроксистаннат цинка  $ZnSn(OH)_6$ , станнат цинка  $ZnSnO_3$ , фосфат бора  $BPO_4$ ,  
15 дигидроортофосфат алюминия  $Al(H_2PO_4)_3$ , ортофосфат алюминия  $AlPO_4$ , метафосфат алюминия  $[Al(PO_3)_3]_n$ , октамолибдат аммония (ОМА) и их смеси. В отношении прежде всего этих солей неожиданно было установлено, что в результате их взаимодействия с компонентами А и Б достигается исключительно высокое действие антипирена, которое даже при добавлении антипирена к полимерам в малых количествах  
20 позволяет отнести их к высшему классу огнезащищенности.

Среди полученных форконденсацией производных меламина, солей меламина и аддуктов меламина в качестве компонента Г предпочтительны мелем, мелон и мела. К другим предпочтительным соединениям в качестве компонента Г относятся  
25 цианурат меламина, борат меламина, ортофосфат меламина, пирофосфат меламина, димеламинпирофосфат и полифосфат меламина. Добавление таких веществ обеспечивает дальнейшее повышение эффективности антипирена, при этом подобные вещества обладают действием порообразователей даже при их применении в малых количествах.

Предлагаемый в изобретении полимерный материал представляет собой термопластичный эластомер, содержащий предлагаемый в изобретении антипирен в количестве предпочтительно от 5 до 60 мас.%, особенно предпочтительно от 10 до 40 мас.%. Полимеры с приданной им таким путем огнестойкостью даже при малой  
30 толщине слоя, составляющей, например, лишь 0,8 мм, удовлетворяют самым высоким требованиям к противопожарной защите (огнезащищенности), что относится даже к легковоспламеняющимся пластмассам. При этом благодаря применению предлагаемых в изобретении антипиренов удается улучшить гибкость и перерабатываемость огнезащищенных ими пластмасс по сравнению с пластмассами,  
40 содержащими известные антипирены.

Предпочтительные полимерные материалы, а именно: термопластичные эластомеры, выбраны из наполненных и ненаполненных термопластичных эластомеров на основе олефинов, сшитых термопластичных эластомеров на основе олефинов, уретанов, сложных полиэфигов и сополиэфиров, блоксополимеров стирола,  
45 полиамидов и сополиамидов. Применение предлагаемого в изобретении антипирена прежде всего в термопластичных эластомерах на основе олефинов, сшитых термопластичных эластомерах на основе олефинов и блоксополимерах стирола позволяет положительно влиять на механические свойства таких пластмасс, главным образом на их сопротивление истиранию. Поэтому такие термопластичные эластомеры с приданной им предлагаемым в изобретении антипиреном  
50 огнестойкостью, соответственно невоспламеняемостью могут прежде всего использоваться вместо поливинилхлорида (ПВХ) в кабелях, электропроводке, трубах

для прокладки электрических кабелей и трубопроводах канализационных систем. Предлагаемый в изобретении термопластичный эластомер в наиболее предпочтительном варианте выбран из блоксополимеров стирола, предпочтительно из таких блоксополимеров стирола, как стирол-бутадиен-стирол, стирол-этенбутен-стирол, стирол-этенпропен-стирол, стирол-этен-этенпропен-стирол и метакрилат-бутадиен-стирол.

Термопластичные эластомеры, прежде всего блоксополимеры стирола, представляют собой сравнительно легко воспламеняющиеся материалы, которые обычно воспламеняются легче, чем полимеры/многих других типов, что помимо прочего обусловлено высоким относительным содержанием в них масел, которые повышают воспламеняемость. Поэтому особенно неожиданным является тот факт, что предлагаемое в изобретении решение в целом и прежде всего предлагаемые в изобретении антипирены позволяют добиться высокоэффективной огнезащиты термопластичных эластомеров. Хотя для достижения хорошего огнезащитного действия содержание антипиренов в полимерной матрице обычно должно быть несколько выше, чем в полимерах некоторых иных типов, тем не менее присутствие антипиренов в таком повышенном количестве в термопластичных эластомерах очень многих типов не приводит к существенному ухудшению их механических и иных свойств.

В еще одном предпочтительном варианте полимерный материал наряду с предлагаемым в изобретении антипиреном содержит также другие наполнители, выбранные из карбоната кальция, силикатов, таких как тальк, глина или слюда, кремнезема, сульфата кальция и бария, гидроксида алюминия, стекловолокон и стеклянных шариков, а также древесной муки, порошковой целлюлозы, сажи и графитов. Такие наполнители позволяют придавать пластмассам другие требуемые свойства. Применение подобных наполнителей позволяет прежде всего снизить стоимость пластмассы, окрашивать ее или улучшать ее требуемые механические свойства, например, путем армирования стекловолокнами.

В следующем варианте предлагаемого в изобретении полимерного материала содержание хлора в компоненте Б безгалогенового антипирена составляет менее 1 мас.%, предпочтительно менее 0,8 мас.%. В столь низком содержании хлора состоит особое преимущество перед уровнем техники, поскольку с известными антипиренами вносится нежелательно слишком большое количество хлора в виде неорганически и органически связанного хлора.

В еще одном варианте осуществления изобретения общее содержание хлора в полимерном материале составляет менее 1500 мас.ч./млн, предпочтительно менее 900 мас.ч./млн. В этом состоит особое преимущество перед уровнем техники, поскольку с известными антипиренами вносится нежелательно слишком большое количество хлора в виде неорганически и органически связанного хлора. Термин "безгалогеновый" согласно настоящему изобретению допускает присутствие хлора в виде примеси в небольших количествах, не превышающих указанные выше максимальные количества. Однако в целом содержание хлора, соответственно галогена вообще необходимо поддерживать на низком уровне во избежание отрицательного влияния галогенов.

В следующем варианте предлагаемого в изобретении полимерного материала безгалогеновый антипирен содержит диспергаторы в количестве от 0,01 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 5,0 мас.%, при этом такие диспергаторы в предпочтительном варианте выбраны из амидов жирных кислот, включая моноамиды,

диамиды и алканоламиды жирных кислот, такие как олеамиды и эрукамиды, из эфиров жирных кислот, включая эфиры глицерина и этерифицированные воски, из жирных C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-кислот, из спиртов, полученных из жирных кислот, включая цетиловый и стеариловый спирты, из природных и синтетических восков, полиэтиленовых восков и окисленных полиэтиленовых восков и из стеаратов металлов, предпочтительно стеаратов кальция, цинка, магния, бария, алюминия, кадмия и свинца. Добавление вышеуказанных диспергаторов улучшает дозируемость антипирена, экструдируемость полимерного материала и однородность диспергирования антипирена в полимерной матрице.

В еще одном варианте предлагаемого в изобретении полимерного материала содержание свободной воды в безгалогеновом антипирене (влагосодержание) составляет менее 0,6 мас.%, предпочтительно менее 0,4 мас.%. При низком содержании воды также улучшаются дозируемость антипирена, экструдируемость полимерного материала и однородность диспергирования антипирена в полимерной матрице.

#### Примеры

Ниже приведены некоторые примеры, в которых рассмотрены предлагаемые в изобретении и не соответствующие изобретению полимеры, соответственно используемые в них антипирены.

В примерах образцы для различных испытаний приготавливали в пластикаторе "Брабендер". Для этого сначала полимер без добавления антипирена расплавляли в движении. После этого в расплав в одну стадию в виде смеси или последовательно добавляли компоненты А, Б, В и/или Г. После гомогенизации в течение 10-15 мин полимерный материал извлекали и из него на обогреваемом прессе прессовали пластины толщиной 0,8 мм и 1,6 мм. Из спрессованных пластин пилой вырезали соответствующие образцы, которые затем подвергали описанным ниже испытаниям.

Состав различных образцов, соответственно сравнительных образцов указан ниже в табличном виде. В качестве производного триазина использовали полимер 2-пиперазинилден-4-морфолино-1,3,5-триазина. Помимо этого использовали непокрытый полифосфат аммония (продукт FR CROS 484), покрытый меламином полифосфат аммония (продукт FR CROS C40) или покрытый меламином и сшитый полифосфат аммония (продукт FR CROS 498) (все продукты фирмы Chemische Fabrik Budenheim). В качестве полифосфата меламина использовали продукт Budit 3141 (фирма Budenheim Iberica) или продукт Melapur 200 (фирма CIBA). В качестве фосфата алюминия использовали продукт Fabutit (фирма Chemische Fabrik Budenheim), а в качестве цианурата меламина использовали продукт Budit 315 фирмы Budenheim Iberica.

Примеры, обозначенные только порядковым номером без буквы "С", представляют собой соответствующие изобретению примеры. Примеры же, обозначенные порядковым номером с буквой "С", представляют собой не соответствующие изобретению сравнительные примеры.

Испытание на огнестойкость с вертикальным расположением образца согласно стандарту UL94

Для проведения испытания согласно стандарту UL94, ниже обозначаемому как UL94 V, по пять образцов толщиной 1,6 мм, соответственно 0,8 мм закрепляли одним концом в вертикальном положении. Каждый образец с его нижнего свободного конца дважды по 10 с подвергали воздействию пламени бунзеновской горелки. При этом в каждом случае измеряли время, в течение которого образец после удаления горелки продолжал гореть или тлеть. Одновременно с этим регистрировали, способны ли падающие с воспламенившегося образца горящие капли воспламенить

расположенную под образцом хлопчатобумажную ткань.

В приведенной ниже таблице с результатами испытания согласно стандарту UL94 сокращение "ТВТ" означает суммарную продолжительность горения всех 5 образцов в секундах.

5 Испытания проводили в соответствии с рекомендациями стандарта UL 94V, разработанного промышленным объединением по стандартизации "Underwriters Laboratories". "UL94" обозначает класс огнезащитности образца, при этом V0 означает, что суммарная продолжительность горения 5 испытанных образцов  
10 составляла менее 50 с, а хлопчатобумажная ткань не воспламенялась падающими на нее с образца тлеющими или горящими каплями. Класс V2 означает, что суммарная продолжительность горения 5 испытанных образцов составляла в общей сложности менее 250 с, однако хлопчатобумажная ткань воспламенялась падающими на нее с  
15 образца тлеющими или горящими каплями.

15 Определение кислородного индекса

Наименьшую концентрацию кислорода в смеси  $N_2/O_2$ , при которой образец после его поджигания все еще продолжает самостоятельно гореть, называют кислородным индексом (КИ). Чем выше КИ, тем выше огнестойкость образца. При этом значения  
20 КИ более 30% считаются очень хорошими. Высокий КИ особо важен для соблюдения стандартов в кабельной промышленности.

Испытания проводили в соответствии со стандартом DIN EN ISO 4589, часть 2. Образцы имели размеры 1,25×3,0×6,5 мм.

25 Результаты этого испытания приведены ниже в табличном виде. КИ в каждом случае выражен в процентах.

Определение температуры разложения антипирена

В качестве еще одного испытания различные антипиреновые композиции подвергали нагреву отдельно без их введения в полимер и при этом определяли  
30 температуру, начиная с которой происходило разложение антипирена. Обычно за такую температуру разложения принимают температуру, при которой потеря или уменьшение массы образца достигает 2% от его исходной массы.

Такие испытания проводили методом термогравиметрии. Для этого образец антипирена в количестве 10 мг помещали в тигель и нагревали в нем до температуры  
35 свыше 350°C, повышая температуру со скоростью 10 К/мин. При нагреве образца измеряли изменение его массы.

Результаты такого испытания представлены ниже в табличном виде.

Полученные прежде всего для образцов толщиной 0,8 мм результаты  
40 свидетельствуют о том, что полимеры, содержащие предлагаемые в изобретении антипирены, имеют явно лучшие показатели по сравнению с полимерами из сравнительных примеров, содержащими аналогичные, использовавшиеся ранее антипирены. Почти все предлагаемые в изобретении полимерные материалы при  
45 толщине их образцов, равной 0,8 мм, в испытании по стандарту. UL94 достигают в отличие от образцов из сравнительных примеров наивысшего класса огнезащитности V0.

Благодаря в первую очередь достижению наивысшего класса огнезащитности при исключительно малой толщине испытываемых образцов пластмассы и при малом  
50 относительном содержании в ней антипирена появляется возможность придавать огнестойкость имеющим очень малую толщину изделиям из термопластичных эластомеров и тем самым расширить возможный спектр применения безгалогеновых вспучивающихся антипиренов. Так, в частности, предлагаемые в изобретении

антипирены можно использовать в составе материалов для изготовления оболочек кабелей, для изготовления кабельных каналов, для изготовления пленок, для изготовления электронных компонентов, для изготовления корпусов электрических и электронных приборов и для изготовления иных тонких, соответственно тонкостенных изделий. Еще одно преимущество, проявляющееся при изготовлении подобных материалов, состоит в том, что предлагаемые в изобретении антипирены позволяют придавать применяемым термопластам исключительно высокую огнестойкость при сохранении вместе с тем механических свойств модифицированных такими антипиренами полимеров. Предлагаемые в изобретении антипирены отличаются также исключительно малым дымообразованием.

Все предлагаемые в изобретении антипирены, соответственно содержащие их полимеры, а тем самым и предлагаемые в изобретении полимеры наряду с короткой продолжительностью горения характеризуются также исключительно высоким кислородным индексом и исключительно высокой температурой разложения. Помимо этого такие предлагаемые в изобретении полимеры обладают способностью к переработке и поэтому позволяют использовать их вместо неэкологичного ПВХ.

Таблица 1

		Составы																	
Пример №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
Компонент																			
A	FR CROS 489	34			34	34	34	34	34	34	34	34		34					
A	FR CROS C 40		34										20						
A	FR CROS 484			34															
Б	триазиновое соединение	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5						
X	пентаэритрит (сравнительный антипирен)													8					
В	пирофосфат цинка									1,5									
В	борат цинка										1,5								
В	фосфат алюминия											1,5							
Г	цианурат меламина	3	3	3	3	3				1,5	1,5	1,5		3					
Г	мелем						3												
Г	мелон							3											
Г	полифосфат меламина								3										
Добавка	гидроксид магния														45	45	45	45	
Пластмасса	ТПС	55	55	55			55	55	55	55	55	55		55	55	45			
Пластмасса	ТПА				55												55		
Пластмасса	ТПО					55												55	
Пластмасса	ПП												75						
Пластмасса	ПЭВП																		
Примечание:		сокращение "ТПС" означает блоксополимер типа стирол-этилен-бутилен-стирол;																	
		сокращение "ТПА" означает блоксополимер простого полиэфира и полиамида;																	
		сокращение "ТПО" означает термопластичный полиолефин с несшитой эластомерной фазой;																	
		сокращение "ПП" означает полипропилен;																	
		сокращение "ПЭВП" означает полиэтилен высокой плотности.																	

Таблица 2

Результаты испытания на огнестойкость

Пример №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Испытание	Толщина образца																	
	ТВТ	1,6 мм	15	11	22	16	19	16	17	16	14	13	13	25	>50	>50	>50	>50
5	UL94	1,6 мм	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V1	V2	V2
	ТВТ	0,8 мм	25	22	>50	>50	30	28	30	29	26	25	26	>50	>50	>50	>50	>50
	UL94	0,8 мм	V0	V0	V2	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	н.к.	н.к.	н.к.	н.к.	н.к.
	КИ	1,25 мм	31	32	28	29	31	30	31	31	34	33	33	32	21	25	27	25

Примечание:  
сокращение "н.к." означает "не поддается классификации" (хуже, чем V2).

Таблица 3

Уменьшение массы антипирена (без пластмассы) на 2%

Пример №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Температура в °С	312	319	313	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

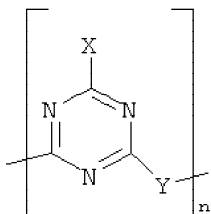
Примечание:  
сокращение н.о. означает не определяли.

Формула изобретения

1. Полимерный материал, содержащий включенный или введенный в полимерную матрицу безгалогеновый антипирен, который содержит по меньшей мере следующие компоненты А и Б:

А: полифосфат(-ы) аммония в кристаллической модификации II и/или его(их) производные, представляющие собой покрытые меламином, меламино-формальдегидной смолой, производными меламина, силанами, силоксанами или полистиролами частицы и/или покрытые меламином, меламино-формальдегидной смолой, производными меламина, силанами, силоксанами или полистиролами шитые частицы,

Б: олигомерное или полимерное производное 1,3,5-триазина или смеси нескольких таких производных общей формулы:



в которой X обозначает морфолиногруппу, пиперидиногруппу или группу-производное пиперазина, Y обозначает двухвалентную группу-производное пиперазина и n обозначает целое число от 3 до 50,

при этом содержание хлора в компоненте Б безгалогенового антипирена составляет менее 1 мас.% и/или содержание хлора во всем полимерном материале составляет менее 1500 мас.ч./млн.

а также содержит по меньшей мере одно выбранное среди следующих компонентов В и Г соединение:

В: фосфаты, пирофосфаты, полифосфаты, органические и неорганические фосфонаты, органические и неорганические фосфинаты, станнаты, молибдаты или бораты элементов главных подгрупп II, III, IV или элементов побочных подгрупп из числа Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo,

Г: полученные форконденсацией производные меламина, соли меламина и его аддукты, этилендиаминфосфат, пиперазинфосфат, пиперазинполифосфат, 1,3,5-тригидроксиэтилизотиоцианурат, 1,3,5-триглицидилизотиоцианурат, триаллилизотиоцианурат,

при этом массовое соотношение между компонентом А и компонентом Б составляет от 10:1 до 1:1 и на долю компонентов А и Б совместно приходится от 60

до 99 мас.%, а на долю компонентов В и Г совместно приходится от 1 до 40 мас.% от общей массы компонентов А, Б, В и Г,

и представляющий собой термопластичный эластомер.

2. Полимерный материал по п.1, отличающийся тем, что он содержит  
5 безгалогеновый антипирен в количестве от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 40 мас.%.

3. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что термопластичный эластомер выбран из группы, включающей термопластичные эластомеры на основе  
10 олефинов, сшитые термопластичные эластомеры на основе олефинов, уретаны, сложные полиэфиры и сополиэфиры, блоксополимеры стирола, полиамиды и сополиамиды.

4. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что термопластичный эластомер выбран из блоксополимеров стирола, предпочтительно таких, как стирол-  
15 бутадиен-стирол, стирол-этенбутен-стирол, стирол-этенпропен-стирол, стирол-этен-этенпропен-стирол и метакрилат-бутадиен-стирол.

5. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что он содержит наполнители, выбранные предпочтительно из карбоната кальция, силиката, талька,  
20 глины, слюды, кремнезема, сульфата кальция, сульфата бария, гидроксида алюминия, стекловолокна, стеклянных шариков, древесной муки, порошковой целлюлозы, сажи и графита.

6. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене на долю покрытия полифосфатов аммония и/или их производных в  
25 качестве компонента А приходится от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, в пересчете на всю массу покрытых полифосфатов аммония и/или их производных.

7. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене покрытые полифосфаты аммония и/или их производные в качестве  
30 компонента А имеют средний размер D50 частиц, включая покрытие, от 5 до 30 мкм, предпочтительно от 5 до 20 мкм.

8. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене производное 1,3,5-триамина в качестве компонента Б выбрано из  
35 олигомеров и полимеров 2-пиперазинилена-4-морфолино-1,3,5-триамина и 2-пиперазинилена-4-пиперидино-1,3,5-триамина и комбинаций указанных соединений.

9. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене компонент В выбран из дигидроортофосфата цинка, бората цинка,  
40 ортофосфата цинка, пирофосфата цинка, полифосфата цинка, гидроксидантата цинка, станната цинка, фосфата бора, дигидроортофосфата алюминия, ортофосфата алюминия, метафосфата алюминия и их смесей.

10. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене компонент Г выбран из мелема, мелона, мелама, цианурата меламина,  
45 бората меламина, ортофосфата меламина, пирофосфата меламина, димеламинпирофосфата и полифосфата меламина.

11. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание хлора в компоненте Б безгалогенового антипирена составляет, предпочтительно, менее 0,8  
50 мас.% и/или содержание хлора во всем полимерном материале составляет, предпочтительно, менее 900 мас.ч./млн.

12. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что в безгалогеновом антипирене содержатся диспергаторы в количестве от 0,01 до 10 мас.%,

предпочтительно от 0,1 до 5,0 мас.%, при этом такие диспергаторы предпочтительно  
выбраны из амидов жирных кислот, включая моноамиды, диамиды и алканоламиды  
жирных кислот, такие как олеамиды и эрукамиды, из эфиров жирных кислот, включая  
эфир глицерина и этерифицированные воски, из жирных C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-кислот, из спиртов,  
5 полученных из жирных кислот, включая цетиловый и стеариловый спирты, из  
природных и синтетических восков, полиэтиленовых восков и окисленных  
полиэтиленовых восков и из стеаратов металлов, предпочтительно стеаратов кальция,  
цинка, магния, бария, алюминия, кадмия и свинца.

10 13. Полимерный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание в  
безгалогеновом антипирене свободной воды составляет менее 0,6 мас.%,  
предпочтительно менее 0,4 мас.%.

15

20

25

30

35

40

45

50