



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.05.75 (P. 180517)

Pierwszeństwo: 20.05.74 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1979

Int. Cl.² C08L 23/12
C08L 23/12
C08K 5/34
3/22

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Chemie Linz Aktiengesellschaft, Linz (Austria)

Trudnopalna mieszanka polipropylenowa

1

Przedmiotem wynalazku jest trudno zapalna mieszanka polipropylenowa, zawierająca organiczne związki chlorowcowe i trójtlenek antymonu.

Liczne znane sposoby czynienia polipropylenu trudnopalnym polegają z reguły na dodawaniu do polimeru organicznych związków chlorowcowych i trójtlenku antymonu. Jednakże, aby rzeczywiście osiągnąć zamierzony skutek, trzeba dodawać duże ilości środka zmniejszającego palność, co z drugiej strony wpływa na pogorszenie fizycznych właściwości mieszanki, a mianowicie jej wytrzymałości, połysku, zdolności izolowania elektrycznego itp. Poza tym, w miarę upływu czasu, liczne substancje dodawane do polipropylenu dyfundują na powierzchnię i ulegają wypoceniu, co zmniejsza ich skuteczność jako środków zmniejszających palność mieszanki.

Znane jest również stosowanie chlorowcowanych pochodnych triazyny do wykończenia poliestrów utrudniającego zapłon lub palenie się ich. Tak np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Am. nr 2 930 776 znane jest wytwarzanie poliestrów chronionych przez kopolimeryzowanie z niecałkowicie chlorowcowanymi dwuestrami i trójestrami olefinowymi kwasu cyjanurowego lub izocyjanurowego. W celu umożliwienia kopolimeryzacji z nienasyconym poliestrem na 1 mol trójestru należy stosować tylko 0,5—2,25 mola chlorowca. Według podanego wyżej opisu patentowego, z nienasyconymi poliestrami kopolimeryzuje się wyłącznie estry

2

cyjanurowe lub izocyjanurowe tylko częściowo, to jest niecałkowicie chlorowcowane. Chlorowcowane estry cyjanurowe, stosowane według przykładów zamieszczonych w tym opisie patentowym, są znacznie mniej odporne na działanie ciepła niż odpowiadające im pochodne izocyjanurowe, toteż nie nadają się jako składniki środka zmniejszającego palność poliolefin, ponieważ do tych celów niezbędna jest trwałość w temperaturze wyższej niż 220°C.

W opisie patentowym Rep. Fed. Niemiec D.O.S. nr 1544678 opisano stosowanie mieszanin wyczerpująco chlorowanego pentacyklodekana i 1,3,5-sym-trój-(dwuchlorowcopropionylo)-sześciowodorotriazyny jako dodatków do poliestrowych mas do formowania, zmniejszających palność tych mas, przy czym trzeba stosować te dodatki w ilości 5—50% wagowych masy poliestrowej. Rzekoma korzyść stosowania jako składnika mieszaniny 1,3,5-sym-trój-(dwuchlorowcopropionylo)-sześciowodorotriazyny ma polegać na tym, że umożliwia dowolne nastawianie temperatury topnienia mieszanin z wyczerpująco chlorowanym pięciocyklodekaniem, a tym samym i regulowanie warunków dalszej przeróbki. 1,3,5-sym-trój-(dwuchlorowcopropionylo)-sześciowodorotriazynę wytwarza się przez reakcję paraformaldehydu z akrylonitrylem i chlorowcowanie otrzymanej jako produkt pośredni 1,3,5-trójakrylo-

30 Nieoczekiwanie stwierdzono, że mieszanki poli-

propylenowe, zawierające w stosunku wagowym do gotowej mieszaniny 2—7% 1,3,5-trój-(2,3-dwubromopropilo)-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny o wzorze podanym na rysunku i 0,5—2% trójtlenku antymonu, są bardzo trudno palne, a ponieważ dyfuzja 1,3,5-trój-(2,3-dwubromopropilo)-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny w polipropylenie jest nieznaczna, przeto ta odporność mieszanek na palenie się nie ulega praktycznie biorąc wcale zmianie w miarę upływu czasu. Poza tym, mieszaniny tych związków są tak trwałe, że w temperaturach stosowanych zwykle przy przeróbce polipropylenu nie ulegają rozkładowi, toteż nie powodują korozji urządzeń stosowanych do formowania.

Te dobre właściwości przeciwogniowe mieszaniny opartej na polipropylenie i zawierającej dodatek podanej wyżej pochodnej triazyny i tlenku antymonu w ilości nie większej niż 9%, są całkowicie nieoczekiwane, gdyż w przypadku innych poliolefin, w celu uzyskania ognioodporności o połowę nawet mniejszej trzeba stosować te dodatki w ilościach znacznie większych. Tak np. w przypadku polietylenu niskociśnieniowego przy dodatku wspomnianej wyżej pochodnej triazyny w ilości 15% i trójtlenek antymonu w ilości 5%, a więc przy łącznym dodatku 20% wagowych mieszaniny, jej właściwości przeciwogniowe nie są dostateczne, zaś w przypadku polietylenu wysokociśnieniowego produkt mający zdolność przeciwogniową odpowiadającą normie uzyskuje się dopiero po dodaniu 21% wagowych tej pochodnej triazyny i 7% Sb_2O_3 . Oczywiście tak duża ilość dodatków powoduje również pogorszenie właściwości mieszanki.

Przedmiotem wynalazku jest zgodnie z tym trudnopalna mieszanka polipropylenowa, zawierająca organiczne związki chlorowcowe i trójtlenek antymonu, a cechą jej jest to, że oprócz polipropylenu, który stanowi składnik główny, zawiera jako organiczny związek chlorowcowy 2—7% wagowych 1,3,5-trój-(2,3-dwubromopropilo)-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny i 0,5—2% wagowych trójtlenku antymonu w przeliczeniu na gotową mieszankę. Poza tym mieszanka ta może też zawierać inne znane dodatki, takie jak wypełniacze, stabilizatory, pigmenty i/lub środki pianotwórcze.

Zgodnie z wynalazkiem, bardzo dobre właściwości mieszanki uzyskuje się już przy zawartości 2,5% wagowych pochodnej triazyny i 0,8 wago-

wych Sb_2O_3 . Korzystnie stosuje się dodatek triazyny w ilości 2,5—4% wagowych, przy czym zawartość trójtlenku antymonu nie powinna wynosić więcej niż 1,5% w stosunku wagowym.

1,3,5-trój-dwubromopropilo-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazynę wytwarza się łatwo przez bromowanie izocyjanuranu trójallilu, który otrzymuje się z dobrą wydajnością np. przez reakcję cyjanuranu trójsodowego z chlorkiem allilu w środowisku dwumetyloformamidu, w sposób podany w brytyjskim opisie patentowym nr 912964. Bromowanie izocyjanuranu trójallilu można prowadzić w chlorowanych węglowodorach, takich jak np. czterochlorek węgla, czterochloroetan, czterochloroetylen, chloroform chlorek metylenu itp. a także w rozpuszczalnikach takich jak lodowaty kwas octowy, eter itp. Temperatura nie ma decydującego wpływu na przebieg procesu bromowania i można stosować temperaturę od $-10^{\circ}C$ do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika. Na wydajność procesu korzystnie wpływa stosowanie nieznacznego nadmiaru bromu, mianowicie wynoszącego do 5%. Bromowanie prowadzone zwłaszcza w środowisku chloroformu przebiega z wydajnością prawie teoretyczną. Po przekrystalizowaniu otrzymanej 1,3,5-trój-dwubromopropilo-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny z metanolu otrzymuje się czysty produkt o temperaturze topnienia $106-108^{\circ}C$, a wydajność wynosi 91—94% wydajności teoretycznej.

Przykłady I—IV. W tablicy podano skład 4 mieszanek według wynalazku w procentach wagowych oraz właściwości tych mieszanek określone dla 32 próbných prętów dla każdej mieszanki, a próby palenia się prowadzono zgodnie z normą ASTM D 635/68.

Wyniki podane w tablicy świadczą o tym, że skład podany w przykładzie II daje najlepsze wyniki. Nawet przy tak niewielkich dodatkach substancji hamującej palenie się oraz substancji o działaniu synergicznym, jak to podano w przykładzie IV, wszystkie próbki gasną samoczynnie średnio po upływie 1,4 sekund.

Zastrzeżenia patentowe

1. Trudnopalna mieszanka polipropylenowa, zawierająca organiczne związki chlorowcowe, trójtlenek antymonu i ewentualnie znane wypełniacze,

Tablica

Składnik	Zawartość w procentach wagowych			
	Przykład I	Przykład II	Przykład III	Przykład IV
Polipropylen	91,5	94,7	96,0	96,7
1,3,5-trój-dwubromopropilo- 2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyna	6,5	4,0	3,0	2,5
Trójtlenek antymonu	2,0	1,3	1,0	0,8
Liczba próbek				
a) gasnących natychmiast	29	29	22	9
b) nie gasnących	—	—	—	—
c) palących się do 30 sekund	3	3	10	23
d) średni czas palenia się (sek)	1,1	0,9	1,0	1,4

stabilizatory, pigmenty i lub środki pianotwórcze. **znamienna tym**, że oprócz polipropylenu, stanowiącego główny składnik, zawiera jako organiczny związek chlorowcowy 2—7% wagowych 1,3,5-trój-(2,3-dwubromopropilo)-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny, oraz 0,5—2% wagowych trójtlen-

ku antymonu w przeliczeniu na gotową mieszan-
kę.

2. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 2,5—4% wagowych 1,3,5-trój-(2,3-dwubromopropilo)-2,4,6-trójketosześciowodoro-sym-triazyny.

