



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261162

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 3/22

(22) Přihlášeno 19 02 87

(21) PV 1109-87.K

(44) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

POLOUČEK EDUARD prom. chem., PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing.,
HOLMAN MIROSLAV, BRNO, MACÍČEK JAROSLAV, OŘECHOV u Brna,
FORAL JIŘÍ ing., PÁČ JIŘÍ ing. CSc., KEBRLE ONDŘEJ ing.,
NOVÁK JAROSLAV ing., BRNO, HOFBAUER FRANTIŠEK, BARTA JAROSLAV,
SEZIMOVO ÚSTÍ

(54) Kompozitní materiály na bázi polyolefinů a hydroxidu hořečnatého

Řešení se týká kompozitních materiálů na bázi polyolefinů a hydroxidu hořečnatého obsahujících 40 až 70 dílů hmotnostních hydroxidu hořečnatého a 30 až 60 dílů hmotnostních polyolefinu. Přídavek 0,5 až 10 dílů hmotnostních parciálních esterů mastných kyselin s 12 až 22 uhlíkovými atomy s vícesytnými alkoholy s 3 až 10 uhlíkovými atomy nebo jejich směsí s uvedenými mastnými kyselinami a solemi těchto kyselin v hmotnostním poměru 1:10 a 10:1 zvyšuje houževnatost kompozitních materiálů při zachování nehořlavosti.

Vynález se týká materiálů na bázi polyolefinů a hydroxidu hořečnatého, které jsou samozhášivé nebo nevznětlivé a při působení žáru neuvolňují toxické nebo korozní zplodiny.

Pro řadu aplikací, např. v elektrotechnickém a automobilovém průmyslu jsou požadovány materiály, které při zachování snadné termoplastické zpracovatelnosti (vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním) jsou nevznětlivé nebo alespoň samozhášivé a při působení žáru neprodukují toxické nebo korozivní zplodiny.

Je známo (viz JA 48-137 104, DOS 2 457 980), že vhodným plnivem, které umožňuje splnit požadavek požární bezpečnosti polyolefinů, je hydroxid hořečnatý, který je při teplotách termoplastického zpracování (do 250 °C) stabilní, avšak při zahřátí nad 340 °C uvolňuje rychle strukturní vodu, která potlačuje hoření.

Aby bylo možno polyolefiny plněné hydroxidem hořečnatým plně využít v praxi, především v elektrotechnickém průmyslu, musí mít tyto materiály vedle nevznětlivosti i potřebné mechanické vlastnosti, především vysokou houževnatost i potřebnou termooxidační stabilitu.

Je známo, že nutnou podmínkou k dosažení těchto vlastností je co nejdokonalejší dispergace plniva v polymerní matrici. Dále je známo, že dosažení dobré dispergace vysokých koncentrací minerálních plniv je velmi obtížné a že dosažení této podmínky je zvláště obtížné v případě hydroxidu hořečnatého, který tvoří velmi snadno pevné agregáty.

Proto jsou částice hydroxidu hořečnatého upravovány hydrofobizujícími činidly, jako jsou mastné kyseliny (JA 48 137 104, DOS 2 257 980, JA 507 536, DOS 2 546 668). Dalším známým postupem jsou přísady vápenatých, hořečnatých nebo hlinitých solí přímo do směsí polymeru s plnivem JA 55 162 691 a EP 52 868.

Nedostatkem známých směsí polyolefinů s hydroxidem hořečnatým je poměrně nízká účinnost hydroxidu hořečnatého, který zhasí plamen pouze odštěpováním vody. Aby se dosáhlo dostatečné nehořlavosti kompozitního materiálu, musí obsahovat alespoň 18,5 % hmotnostních vody, to je 60 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého.

Takové kompozitní materiály mají velmi špatné mechanické vlastnosti, proto jsou snahy kombinovat účinek hydroxidu hořečnatého s jinými přísadami zvyšujícími nehořlavost jako jsou retardéry hoření obsahující halogen nebo fosfor. Nyní se podařilo získat směsi polyolefinů s vysokým obsahem hydroxidu hořečnatého a dobrými mechanickými vlastnostmi.

Předmětem vynálezu jsou kompozitní materiály na bázi polyolefinů a hydroxidu hořečnatého, které obsahují 45 až 70 dílů hmotnostních hydroxidu hořečnatého charakterizovaného průměrnou velikostí částic pod 5 μm, 30 až 55 dílů hmotnostních polyolefinu a 0,5 až 10 dílů hmotnostních parciálních esterů mastných kyselin s 12 až 22 uhlíkovými atomy s vícesytnými alkoholy s 3 až 10 uhlíkovými atomy nebo jejich směsí s uvedenými mastnými kyselinami anebo solemi těchto kyselin v hmotnostním poměru 1:10 až 10:1 parciálních esterů mastných kyselin k mastným kyselinám anebo jejich solím.

I když je možno úpravou hydroxidu hořečnatého solemi mastných kyselin vytvořit na povrchu částic plniva bariéru snižující jejich vzájemnou adhezi, nestačí takováto povrchová úprava k zajištění potřebné homogenní dispergace plniva v prostředí nepolárních polyolefinů při použití běžných kompaundovacích zařízení, jakým je např. KO-hnětič fy Buss nebo dvojšnekový kompaundovací extruder fy Werner a Pfleiderer. Nedostatečná dispergace plniva se projeví jednak horšími mechanickými vlastnostmi kompozitů, jednak vyšší hořlavostí, především při hodnocení metodou UL-94. Ukázalo se, že voda odštěpovaná při rozkladu plniva může působit jen v nejbližším okolí a jen při dokonalé dispergaci plniva je dosahováno stupně samozhášivosti V-0.

K výraznému snížení hořlavosti při současném zlepšení houževnatosti polyolefinů plněných hydroxidem hořečnatým dochází, jestliže do směsí polyolefinů s hydroxidem hořečnatým jsou

přidány parciální estery mastných kyselin s 12 až 22 uhlíkovými atomy s vícesytnými alkoholy s 3 až 10 uhlíkovými atomy, jako je např. glycerol-monostearát nebo pentaerytritol-distearát.

Výhody použití těchto přísad pro směsi polyolefinů s uhličitánem vápenatým popisuje AO 247 458, pro směsi polyolefinů s mastkem pak JA 5 738 841.

Použití těchto činidel pro zlepšení dispergace hydroxidu hořečnatého dosud nebylo známo, zvláště nebyla známa možnost dosáhnout jejich pomocí kompozitních materiálů s velmi vysokým obsahem hydroxidu hořečnatého s dobrými mechanickými vlastnostmi.

Tyto látky lze do směsí přidávat buď samotné nebo v kombinaci s dalšími přísadami, jako jsou:

- mastné kyseliny s 12 až 22 uhlíkovými atomy nasycené i nenasycené
- soli mastných kyselin s 12 až 22 uhlíkovými atomy nasycených i nenasycených, jako je například natrium-stearát, kalcium-oleát nebo amonium-stearát.

Vysokou účinnost přísady parciálních esterů mastných kyselin s vícesytnými alkoholy je možno objasnit tím, že dvě volné skupiny -OH parciálního esteru vytvářejí pevné komplexy s přítomnými sloučeninami přechodových kovů, které jsou v hydroxidu hořečnatém vždy přítomny ve stopových koncentracích. Tím je potlačena termooxidační degradace polyolefinů, při které se tyto sloučeniny uplatňují jako katalyzátory.

Hydroxid hořečnatý pro kompozity dle tohoto vynálezu je charakterizován velikostí částic pod 5 μm , polyolefiny mohou být polyetylen a jeho kopolymery s vyššími olefiny, polypropylen a jejich směsi. Kompozity mohou dále obsahovat pigmenty, stabilizátory a další zpracovatelské přísady. Výroba kompozitních materiálů dle tohoto vynálezu se uskutečňuje obvyklými metodami kompondování.

Vynález osvětlí následující příklady. Díly a procenta v příkladech jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

V Plasticorderu Brabender byly při teplotě 200 °C připraveny kompozitní materiály obsahující 38 % polypropylenu (homopolymer charakterizovaný indexem toku taveniny 2,8 g/10 min), 58 % hydroxidu hořečnatého (charakterizovaného specifickým povrchem 9 m²/g) a 2 % stearinu a 2 % glycerol-monostearátu.

Zkušební tělesa byla připravena lisováním při 230 °C. Materiál má následující vlastnosti:

Index toku taveniny: 6,9 g/10 min.

Průměrná doba hoření při zkoušce UL-94: 4,2 s

Stupeň hořlavosti: V-0

P ř í k l a d 2

Postup jako v příkladě 1, místo glycerol-monostearátu byl použit pentaerytritol-distearát. Materiál má následující vlastnosti:

Index toku taveniny: 4,4 g/10 min

Průměrná doba hoření: 10,5 s

Stupeň hořlavosti: V-1

P ř í k l a d 3

Na KO-hnětiči Buss MDK 46 byla při teplotě 200 °C připravena směs obsahující 38 % polypropylenu (homopolymer charakterizovaný indexem toku taveniny 2,8 g/10 min), 58 % hydroxidu

hořečnatého (charakterizovaného specifickým povrchem $9 \text{ m}^2/\text{g}$, 2 % stearinu a 2 % glycerol-monostearátu. Zkušební tělesa byla připravena vstřikováním při 230°C . Byly zjištěny následující vlastnosti:

Index toku taveniny: 5,2 g/10 min	
Modul pružnosti: 4,5 GPa	(ČSN 64 0614)
Vrubová houževnatost: $4,0 \text{ kJ.m}^{-2}$	(ČSN 64 0612)
Kyslíkové číslo: 29	(ČSN 64 0756)
Stupeň hořlavosti: V-1	(Zkouška UL-94)

Příklady 4 až 6

V Plasticorderu Brabender byly při teplotě 200°C připraveny kompozitní materiály obsahující 55 % polypropylenu a 45 % hydroxidu hořečnatého, charakterizovaného specifickým povrchem $23,6 \text{ m}^2/\text{g}$, který byl upraven nánosem různých činidel. Stabilita kompozitů byla hodnocena měřením indukční periody do začátku oxidace při teplotě 180°C a sledováním zbarvení kompozitu při počátku rozkladu.

Příklad	Nános na plnivo	Indukční perioda	Barva
4	0,5 % HSt + 1,0 % CaSt	78 min	fialová
5	0,5 % HSt + 1,0 % GMSt	132 min	krémová
6	1 % GMSt	112 min	krémová

Vysvětlivky:

Indukční perioda (Viz D. Ryšavý: Chemický průmysl 16, 675 /1966/)

HSt: kys. stearová

GMSt: glycerol-monostearát

CaSt: stearát vápenatý

Příklad 7

V Plasticorderu Brabender byl při teplotě 180°C připraven kompozitní materiál obsahující 40 % vysokotlakého polyetyleny (Bralen RB 03-23, charakterizovaný indexem toku taveniny $0,35 \text{ g}/10 \text{ min}$ a 60 % hydroxidu hořečnatého (charakterizovaného specifickým povrchem $8 \text{ m}^2/\text{g}$), který byl upraven nánosem 1,0 % kyseliny stearové a 2,0 % glycerol-monostearátu. Zkušební tělesa byla připravena lisováním při 200°C , materiál měl následující vlastnosti:

Index toku taveniny: $0,02 \text{ g}/10 \text{ min}$
 Kyslíkové číslo: 29,0
 Vrubová houževnatost při -20°C : $3,4 \text{ kJ.m}^{-2}$

Příklad 8

V Plasticorderu Brabender byl při teplotě 200°C připraven kompozitní materiál s obsahem 62 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ charakterizovaný spec. povrchem $9 \text{ m}^2/\text{g}$, 2 % stearanu vápenatého a 0,2 % sorbitan-monolaurátu a 35,88 % polypropylenu s indexem toku $2,89/10 \text{ min}$.

Zkušební tělesa připravena lisováním při 230°C . Materiál má následující vlastnosti:

Index toku taveniny: $4,6 \text{ g}/10 \text{ min}$
 Kyslíkové číslo: 31
 Stupeň hořlavosti: V-0

Příklad 9

V Plasticorderu Brabender byl při teplotě 200 °C připraven kompozitní materiál obsahující 40 % polypropylenu (kopolymer charakterizovaný indexem toku 5,1 g/10 min), 57 % hydroxidu hořečnatého (charakterizován spec. povrchem 10 m²) 2 % stearinu a 1 % 1-(1,3,5-trimetylobenzen)-monobenátu.

Zkušební tělesa připravena lisováním při 230 °C, materiál měl následující vlastnosti:

Index toku taveniny: 9,2 g/10 min

Modul pružnosti: 3,5 GPa

Stupeň hořlavosti: V-1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kompozitní materiály na bázi polyolefinů a hydroxidu hořečnatého vyznačené tím, že obsahují:

- 40 až 70 dílů hmotnostních hydroxidu hořečnatého, charakterizovaného průměrnou velikostí částic pod 5 μm
- 30 až 60 dílů hmotnostních polyolefinu
- 0,5 až 10 dílů hmotnostních parciálních esterů mastných kyselin s 12 až 22 uhlíkovými atomy s vícesytnými alkoholy s 3 až 10 uhlíkovými atomy nebo jejich směsí s uvedenými mastnými kyselinami anebo solemi těchto kyselin v hmotnostním poměru 1:10 až 10:1 parciálních esterů mastných kyselin k mastným kyselinám anebo jejich solím.