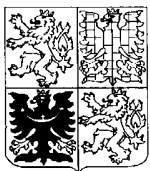


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.07.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.07.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97202335**
(33) Země priority: **EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/US98/15229**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/05214**

(21) Číslo dokumentu:

2000 -271

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 08 L 51/06
C 08 K 3/00
C 08 K 3/26
C 08 K 3/32

(71) Přihlašovatel:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Garcia Duran Juan-Antonio, Geneve, CH;
Rolland Loic Pierre, Divonne-les-Bains, FR;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zhášecí polyolefinové kompozice

(57) Anotace:

Halogenu prosté zhášecí polyolefinové směsi použitelné zejména jako náhrada polyvinylchloridu při výrobě různých produktů, například pro dráty a kabely a podlahových krytin, obsahují (1) terpolymer ethylenu, vinylacetátu a oxidu uhelnatého, (2) ethylenvinylacetát nebo polyolefiny, (3) ethylenvinylacetát nebo polyolefin roubovaný karboxylovou kyselinou nebo jejím anhydridem, a (4) anorganické plnivo; přičemž složka (1) tvoří 1 až 60 % hmotn. směsi, složka (2) 1 až 50 % hmotn. směsi, složka (3) 1 až 40 % hmotn. směsi a složka (4) 10 až 85 % hmotn. směsi.

Zhášecí polyolefinové kompozice

Oblast techniky

Vynález se týká polyolefinových kompozic a zejména takových kompozic, které jsou halogenu prosté a mají zhášecí schopnosti, a z nich vyrobených tvarovaných částic.

Dosavadní stav techniky

Polyvinylchloridové (PVC) produkty jsou na trhu již mnoho let a obecně mají široké uplatnění. V souvislosti s nastoleným trendem směřujícím k odstranění chloru z životního prostředí se určité tržní segmenty, jakými jsou například stavebnictví a výroba drátů a kabelů, potýkají s potřebou nahradit PVC alternativními materiály. Několik halogenu prostých zhášecích sloučenin je v současnosti na trhu již dostupných, ale výroba těchto materiálů vyžaduje náročné směšovací procesy. Tyto sloučeniny musí být často vyráběny specializovaným pracovníkem, protože samotní výrobci drátů, kabelů a podlahových krytin často nemají pro tuto činnost odbornost.

Při výrobě drátů a kabelů se od materiálů, ze kterých se vyrábí pláště pro nízkonapěťové kabely používané v místech, kde je nezbytné v případě ohně vyloučit tvorbu nebezpečných plynů, požaduje, aby byly halogenu prosté a měly dobré zhášecí vlastnosti. Takovými místy jsou hotely, nemocnice, školy, divadla a další veřejná místa.

Důležitými vlastnostmi pro obalové materiály tohoto typu jsou vysoká zhášecí schopnost, dobré tepelné charakteristiky a dobré fyzikální vlastnosti.

Patenty US 4,948,669, 4,430,468, 4,434,258, 4,673,620 a 4,701,359 popisují PVC prosté kompozice, které jsou vhodné pro výrobu povlaků pro elektrické kabely. Tyto kompozice obsahují několik složek, které jsou podobné složkám popsaným v předložené přihlášce vynálezu, ale postrádají mimo jiné například zde popsaný terpolymer.

Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno, vynález poskytuje zhášecí, halogenu prostou polymerní kompozici, která obsahuje směs

- (1) terpolymeru ethylenu, vinylacetátu a oxidu uhelnatého, který obsahuje 30 až 90 % hmotn. ethylenu, 10 až 70 % hmotn. vinylacetátu a 1 až 40 % hmotn. oxidu uhelnatého;
- (2) ethylenvinylacetátu nebo polyolefinu zvoleného z množiny sestávající z (a) ethylenvinylacetátu obsahujícího 25 % hmotn. až 90 % hmotn. ethylenu a 10 % hmotn. až 75 % hmotn. vinylacetátu, (b) lineárního nízkohustotního polyethylenu, (c) nízkohustotního polyethylenu, (d) vysoce nízkohustotního polyethylenu a (e) vysokohustotního polyethylenu; a jejich směsí;
- (3) ethylenvinylacetátu nebo polyolefinu zvoleného z množiny sestávající z (a) ethylenvinylacetátu obsahujícího 25 % hmotn. až 90 % hmotn. ethylenu a 10 % hmotn. až 75 % hmotn. vinylacetátu, (b) lineárního nízkohustotního polyethylenu, (c) nízkohustotního

polyethylenu, (d) vysoce nízkohustotního polyethylenu a (e) vysokohustotního polyethylenu; a jejich směsí; přičemž každý má na sobě naroubováno 0,05 % hmotn. až 3 % hmotn. karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu;

(4) anorganického plniva.

Běžná aditiva, která mohou být součástí kompozice podle vynálezu zahrnují antioxidanty, oxid titaničitý (poskytuje produktu odolnost proti UV záření a bílou barvu), pomocné zpracovatelské prostředky, jako například stearát zinečnatý, a UV stabilizátory.

Vynález se týká zhášecích halogen prostých termoplastických polymerních směsí, které jsou použitelné jako materiály pro výrobu potahů drátů a kabelů nebo ve formě fólie jako podlahové krytiny. Tyto směsi se zpravidla tvoří smísením terpolymeru ethylenu, ethylenvinylacetátu a oxidu uhelnatého (EVACO), kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA) nebo polyolefinu zvoleného z kopolymeru EVA, lineárního nízkohustotního polyethylenu, nízkohustotního polyethylenu, vysoce nízkohustotního polyethylenu, vysokohustotního polyethylenu a jejich směsí, kopolymeru ethylenu a vinylacetátu (EVA) nebo polyolefinu zvoleného z EVA kopolymeru, lineárního nízkohustotního polyethylenu, nízkohustotního polyethylenu, vysoce nízkohustotního polyethylenu, vysokohustotního polyethylenu a jejich směsí, z nichž každý má na sobě naroubovanou karboxylovou kyselinu nebo její anhydrid, a anorganického plniva.

Polymerní směsi podle vynálezu lze tvářet do formy drátových a kabelových plášťů nebo do formy fólie,

kterou lze použít jako podlahovou krytinu, přičemž tyto polymerní směsi mají srovnatelné vlastnosti s polyvinylchloridovými (PVC) potahovými směsmi, ale jsou prosté halogenu.

Není-li stanoveno jinak, jsou procentická hmotnostní rozmezí pro jednotlivé složky kompozice podle vynálezu vypočtena tak, že zahrnují zastoupení libovolných aditiv, která mohou být přítomna.

Terpolymer EVACO (Složka 1) použitelný v rámci vynálezu výhodně obsahuje 30 % hmotn. až 90 % hmotn. ethyleny, 10 % hmotn. až 70 % hmotn. vinylacetátu a 1 % hmotn. až 20 % hmotn. oxidu uhelnatého, výhodněji 55 % hmotn. až 65 % hmotn. ethyleny a 20 % hmotn. až 30 % hmotn. vinylacetátu a 5 % hmotn. až 15 % hmotn. oxidu uhelnatého. Tavný index těchto terpolymerů EVACO, se zpravidla pohybuje v rozmezí od 1 do 50 g/ 10 min., výhodně v rozmezí od 10 do 40 g/10 min., stanoveno podle v daném oboru známé standardní normy ASTM D-1238 (měřeno při zatížení 2,16 kg a 190 °C).

Složka (1) výhodně obsahuje 1 % hmotn. až 60 % hmotn. kompozice podle vynálezu, výhodněji 5 % hmotn. až 25 % hmotn. a ještě výhodněji 5 % hmotn. až 15 % hmotn.

Kopolymer EVA, pokud se v kompozici podle vynálezu použije jako složka (2), výhodně obsahuje 25 % hmotn. až 90 % hmotn. ethyleny a 10 % hmotn. až 75 % hmotn. vinylacetátu, výhodněji 55 až 75 % hmotn. ethyleny a 15 % hmotn. až 30 % hmotn. vinylacetátu. Index toku taveniny těchto kopolymerů EVA se zpravidla pohybuje v rozsahu 0,05 až 100 g/10 min., výhodně je menší než 50 g/10 min., stanoveno

podle v daném oboru známé standardní normy ASTM D-1238 (měřeno při zatížení 2,16 kg a 190 °C).

Pokud se jako složka (2) použijí polyolefiny, bude se jejich index toku taveniny zpravidla pohybovat v rozmezí od 0,05 do 100 g/10 min., výhodně bude menší než 50 g/10 min., stanoveno podle v daném oboru známé standardní normy ASTM D-1238 (měřeno při zatížení 2,16 kg a 190 °C).

Složka (2) výhodně tvoří 1 % hmotn. až 50 % hmotn. kompozice podle vynálezu, výhodněji 5 % hmotn. až 25 % hmotn. a ještě výhodněji 10 % hmotn. až 25 % hmotn.

Složka (3), je definována stejně jako složka (2), ale je dále roubována 0,05 % hmotn. až 3 % hmotn. kyseliny karboxylové nebo jejího anhydridu, výhodně anhydridu kyseliny maleinové

Složka (3) bude mít zpravidla index toku taveniny (MFI) v rozmezí od 0,05 do 100 g/min., výhodně menší než 20 g/10 min., stanoveno podle v daném oboru známé standardní normy ASTM D-1238 (měřeno při zatížení 2,16 kg a 190 °C).

Složka (3) výhodně tvoří 1 % hmotn. až 40 % hmotn. kompozice podle vynálezu, výhodněji 1 % hmotn. až 15 % hmotn. a ještě výhodněji 3 % hmotn. až 10 % hmotn.

Složkou (4) je anorganické plnivo. Vhodná anorganická plniva jsou v daném oboru známá, přičemž za výhodná lze považovat ta anorganická plniva, která mají zhášecí vlastnosti. Výhodná anorganická plniva zahrnují například trihydrát hliníku, hydroxid hořečnatý, uhličitán vápenatý, žíhaný jíel, mastek, slída, boráty zinku a jejich směsi.

Složka (4) výhodně tvoří 20 % hmotn. až 85 % hmotn. kompozice podle vynálezu, výhodněji 50 % hmotn. až 75 % hmotn. a ještě výhodněji 60 % hmotn. až 70 % hmotn.

Naroubované části složky (3) mají tendenci reagovat s anorganickým plnivem složky (4) (c.f. K. Hausmann, V. Flaris, Polymers & Polymer Composites sv. 5, č. 2, 1997, str. 113 ff. To vede k další kompatibilizaci kompozice. Kompozice s vysokou úrovní kompatibilizace mají vysokou mechanickou pevnost, což umožňuje použít vyšší koncentraci anorganického plniva a připravit tak kompozice s lepší zhášecí schopností.

Kromě těchto složek, tj. polymeru a zhášecího plniva, se může kompozice podle vynálezu smísit s běžnými aditivy, jakými jsou například antioxidanty. UV stabilizátory, maziva (například oleamid), antiblokační činidla, antistatická činidla, vosky, pigmenty, oxid titaničitý, mastek a další pomocné zpracovatelské prostředky (např. stearát zinečnatý) známá v oblasti zpracování polymerů. Aditiva mohou tvořit přibližně až 10 % hmotn. celkové kompozice, tj. celkové hmotnosti polymerních složek, zhášecího plniva a aditiv.

Směsi podle vynálezu lze připravit smísením polymerních složek, zhášecích plniv a případných aditiv za použití běžných hnětacích zařízení, například kaučukového mlýnu, hnětače Brabender, hnětače Banbury, hnětače Buss-ko, kontinuální míchačky Farrel nebo dvoušnekového kontinuálního hnětače. Směšovací časy by měly být dostatečné pro získání homogenních směsí a pro dokončení žádoucích reakcí mezi skupinami anhydridu kyseliny maleinové a zhášecími plnivy (Složka (4)). Směšovací časy zpravidla dosahují 5 minut a za dostatečnou směšovací teplotu lze považovat

160 °C. V případě, že se nedosáhne vytvoření homogenní polymerní směsi, je žádoucí dobu míchání prodloužit.

Úplnějšimu pochopení vynálezu mají posloužit následující příkladná provedení vynálezu, jenž mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 4

MFI = index toku taveniny

EVACO = ethylen, vinylacetát a oxid uhelnatý

EVA = ethylen a vinylacetát

EVA+MAH = ethylen a vinylacetát roubované anhydridem
kyseliny maleinové

HDPE+MAH = vysokohustotní polyethylen roubovaný anhydridem
kyseliny maleinové

ATH = trihydrát hlinitý

MAH = anhydrid kyseliny maleinové

Postup

Směs se připravila smísením následujících složek, jejichž množství je uvedené v Tabulce 1, v tavenině.

- EVACO (71,5 % hmotn., 20,5 % hmotn. a 8 % hmotn. oxid uhelnatý) mající MFI (190 °C/2,16 kg) 15
- EVA (72 % hmotn. ethylenu a 28 % hmotn. vinylacetátu) mající MFI (190 °C/2,16 kg) 3,0

- EVA+MAH (72 % hmotn. ethylen a 28 % hmotn. acetátu naroubovaného 1,5 % hmotn. MAH) mající MFI (190 °C/ 2,16 kg) 1,4
- HDPE+MAH (roubovaný 0,9 % hmotn. MAH) mající hustotu 0,955 g/cm³ a MFI (190 °C/2,16 kg) 2,0
- VLDPE mající hustotu 0,902 g/cm³ a MFI (190 °C/2,16 kg) 1.0
- Antioxidant fenolového typu dostupný pod obchodním označením IRGANOX 1010 od společnosti Ciba Specialty Chemicals.

Směšování v tavenině se provádí ve dvou válcových mlýnech při vsádkách od 100 g a při teplotě 150 až 170 °C přibližně 5 minut. Umletý produkt se v hydraulickém lisu tvářel do zkušební desek, které se použily pro následné tahové zkoušky (ASTM D-412), test penetrace nožem při 80 a 90 °C (IEC 540 10.1) a stanovení "Limitního indexu kyslíku" , tj. LOI (ASTM D 2863). Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 1.

Tabulka 1

<u>Číslo příkladu</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
EVACO	10	10
EVA	16	13
EVA+MAH	9	4
HDPE+MAH	-	4
VLDPE	-	4
ATH	64,7	64,7
Antioxidant	0,3	0,3
Pevnost v tahu (MPa)	14,6	15,7
Protažení v tahu (%)	150	140
Penetrace nožem při 80 °C (%)	80	0
Penetrace nožem při 90 °C (%)	100	0
LOI (%)	38	35

Je zřejmé, že formulace obsahující HDPE+MAH a VLDPE vykazuje podstatně nižší hodnoty penetrace nožem (lepší tepelné charakteristiky), ale nižší zhášivost než formulace tyto složky neobsahující. Při výrobě drátů a kabelů mohou být tepelné charakteristiky méně důležitými kritérii, zatímco zhášivost je v tomto případě jedním z nejdůležitějších kritérií.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zhášecí halogenu prostá polymerní kompozice, v y -
z n a č e n á t í m , že obsahuje směs

- (1) terpolymeru ethylenu, vinylacetátu a oxidu uhelnatého, který obsahuje 30 až 90 % hmotn. ethylenu, 10 až 70 % hmotn. vinylacetátu a 1 % hmotn. až 40 % hmotn. oxidu uhelnatého;
- (2) ethylenvinylacetátu nebo polyolefinu zvoleného z množiny sestávající z (a) ethylenvinylacetátu obsahujícího 25 % hmotn. až 90 % hmotn. ethylenu a 10 % hmotn. až 75 % hmotn. vinylacetátu, (b) lineárního nízkohustotního polyethylenu, (c) nízkohustotního polyethylenu, (d) vysoce nízkohustotního polyethylenu a (e) vysokohustotního polyethylenu; a jejich směsí;
- (3) ethylenvinylacetátu nebo polyolefinu zvoleného z množiny sestávající z (a) ethylenvinylacetátu obsahujícího 25 % hmotn. až 90 % hmotn. ethylenu a 10 % hmotn. až 75 % hmotn. vinylacetátu, (b) lineárního nízkohustotního polyethylenu, (c) nízkohustotního polyethylenu, (d) vysoce nízkohustotního polyethylenu a (e) vysokohustotního polyethylenu; a jejich směsí; přičemž každý má na sobě naroubováno 0,05 % hmotn. až 3 % hmotn. karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu;
- (4) anorganického plniva.

2. Směs podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m ,
že složka (1) tvoří 1 % hmotn. až 60 % hmotn.směsi, složka
(2) tvoří 1 % hmotn. až 50 % hmotn. směsi, složka (3)tvoří
1 % hmotn. až 40 % hmotn. a složka (4) tvoří 20 % hmotn. až
85 % hmotn. směsi.

3. Směs podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m ,
že složka (1) tvoří 5 % hmotn. až 25 % hmotn.směsi, složka
(2) tvoří 5 % hmotn. až 25 % hmotn. směsi, složka (3)tvoří
1 % hmotn. až 15 % hmotn. a složka (4) tvoří 50 % hmotn. až
75 % hmotn. směsi.

4. Směs podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m ,
že složka (1) tvoří 5 % hmotn. až 15 % hmotn.směsi, složka
(2) tvoří 10 % hmotn. až 20 % hmotn. směsi, složka (3)tvoří
3 % hmotn. až 10 % hmotn. a složka (4) tvoří 60 % hmotn. až
70 % hmotn. směsi.

5. Směs podle nároku 1, v y z n a č e n á t í
m , složkou (4) je hydrát hlinitý, hydroxid hořečnatý,
uhličitan vápenatý, žíhaný jíel, mastek, fosforečnan amonný
nebo jejich směs.

6. Tvářený výrobek vyrobený ze směsi podle nároku 1.

Zastupuje: