

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234431**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423960**

(22) Data zgłoszenia: **19.12.2017**

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 3/016 (2018.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

(54)

Kompozycja polimerowa o obniżonej palności na bazie poliolefin

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.07.2019 BUP 14/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**GM COLOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWA OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, Toruń, PL
JACEK NOWACZYK, Toruń, PL
MARCIN CICHOSZ, Lipno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Tadeusz Wilczarski

PL 234431 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polimerowa o obniżonej palności na bazie poliolefin.

Znana jest duża grupa uniepalniaczy halogenowych, których efektywność działania jest uzależniona od rodzaju halogenu i jego zawartości w danej osnowie polimerowej. Są one niezawodne, jednakże podczas procesu spalania, duża część retardantów zawierających chlorowce uwalnia gazy, takie jak chlor, chlorowodór, które są niezwykle szkodliwe dla ludzi i środowiska, a także powodują korozję sprzętu elektronicznego. Z tego względu antypireny zawierające brom czy chlor są stopniowo wycofywane. Znacznie mniejszą szkodliwość wykazują uniepalniacze na bazie azotu i fosforu, i dlatego rozwój w kierunku zastosowania związków uniepalniających zawierających właśnie te pierwiastki przeżywa dynamiczny rozwój.

Związki fosforu takie jak: fosforany, fosforyny, związki fosforoorganiczne, sole nieorganiczne oraz czerwony fosfor wymagają dostarczenia dużej ilości ciepła do przeprowadzenia ich topnienia, dlatego też powodują utrudnienie palenia materiału polimerowego. Powyższe związki efektywnie absorbują radniki powstałe podczas spalania, w wyniku czego zmniejszają szybkość wydzielania energii, przykładem jest działanie czerwonego fosforu na HIPS. Spalaniu polimeru uniepalnionego związkiem fosforu często towarzyszy wzmożone wydzielanie dymów, zwiększone przez ułatnianie się dymów fosforu. Jednakże należy mieć na uwadze, iż są to związki mniej szkodliwe niż wyżej wspomniane antypireny halogenowe.

Działanie uniepalniaczy na bazie fosforu sprowadza się do ograniczenia powstawania palnych gazów, tworzenia warstwy ochronnej, poprzez wytworzenie żużlu. Ponadto mogą one powodować powstanie szklistej powłoki (np. kwasy polifosforowe). Istotnym jest również to, iż fosfor może wywoływać efekt zmniejszania palności działając synergicznie z innymi środkami. Związki na bazie fosforu używane są przede wszystkim do zmniejszania palności poliolefin, poliamidów, polimerów akrylowych i styrenowych. Do najczęściej wykorzystywanych uniepalniaczy fosforowych należą: czerwony fosfor, polifosforan amonu). Z kolei kwas fosforowy (V) oraz fosforan pentaerytrytu używane są przede wszystkim do uniepalnienia polipropylenu powodując obniżenie początkowej temperatury pirolizy, zwiększając stabilność termiczną w wysokiej temperaturze i nie powodując znacznego spadku właściwości mechanicznych. Ponadto organiczne związki zawierające fosfor, odznaczają się doskonałymi właściwościami zmniejszania palności PET. Dodawane są one głównie do ABS i PC, które wyjątkowo trudno uniepalnić innymi antypirenami bezhalogenowymi. Związki fosforowe mogą być skuteczne do uniepalniania tkanin, tworzyw do sprzętu elektronicznego i elektrycznego, a także do impregnacji drewna. Kolejna grupa uniepalniaczy to związki wykorzystujące jako pierwiastek uniepalniający azot (melamina, mocznik, guanidyna, poliuretany) determinują one wydzielanie gazów podczas pierwszego etapu spalania, co jest konsekwencją powstawania porowatej warstwy zwęglonej. Podczas spalania antypirenów azotowych powstają niepalne produkty rozkładu takie jak woda, dwutlenek węgla, amoniak, NO_2 , powodując rozcieńczenie stężenia tlenu w powietrzu.

Związki azotu mogą być używane wspólnie ze związkami fosforu (struktury te zawierające połączenia N – P mogą wykazywać wydajniejsze zmniejszanie palności, aniżeli jeden ze składników – uwiadacznia się w tym przypadku synergizm). Związki fosforo-azotowe mają wiele zalet. Zarówno one same jak również wydzielane przez nie gazy i dymy powstałe podczas spalania wykazują małą toksyczność. W odniesieniu do instalacji elektrycznych, gazy wydzielane podczas spalania są mniej korozyjne niż chlorowodór lub bromowodór, dlatego też są stosowane jako zamienniki uniepalniaczy halogenowych. Pozostałe korzyści to brak dioksyn i niski rozwój dymów podczas pożaru. Do tego typu związków należą fosforany melaminy. Podczas ich rozkładu powstaje pirofosforan melaminy oraz melamina i kwas fosforowy. Należy przy tym wspomnieć, iż działanie pirofosforanu melaminy podobne jest do działania polifosforanu amonu. Melamina i jej pochodne stosowane są głównie do uniepalnienia PA66, PP, kopolimeru EVA, a także w przypadku pianek poliuretanowych.

Kolejna grupa związków uniepalniających to nanonapełniacze krzemowe. Udział każdego rodzaju nanonapełniacza w celu uniepalnienia danego materiału jest zmienny i ściśle zależy od jego budowy chemicznej i geometrii. Nanonapełniacze nie zawierają halogenów i są uważane jako alternatywa dla innych uniepalniaczy, gdyż nie stwarzają zagrożeń dla środowiska i co istotne nie jest wymagany ich duży dodatek. Do najczęściej wykorzystywanych napełniaczy zarówno w postaci surowej jak i modyfikowanej należą krzemiany warstwowe, a zwłaszcza: montmorylonit, hektoryt, saponit, oraz haloizyt. Mechanizm zmniejszania palności polimerów napełnionych krzemianami warstwowymi oparty jest na tworzeniu termoizolacyjnej i nieprzepuszczalnej warstwy zwęglonej podczas spa-

lania materiałów polimerowych oraz na opóźnieniu degradacji polimeru. Krzemiany warstwowe stosowane są w przypadku poliolefin, polimerów styrenowych oraz poliamidów. Spotykane są także kombinacje montmorylonitu z innymi napełniaczami powodującymi zmniejszenie palności głównie wodorotlenkami magnezu i glinu.

Znane są z opisu zgłoszenia wynalazku PL 395478 kompozycje polietylenu wysokiej gęstości o obniżonej palności. Kompozycje na 100 części wagowych polietylenu wysokiej gęstości, zawierają 1–30 części wagowych mieszaniny środków zmniejszających palność, składającej się z 1–10 części wagowych czerwonego fosforu, 1–10 części wagowych polifosforanu amonu i 1–10 części wagowych cyjanuranu melaminy.

Znane są z opisu zgłoszenia wynalazku PL 395479 kompozycje polietylenu wysokiej gęstości o obniżonej palności. Kompozycje, na 100 części wagowych polietylenu wysokiej gęstości, zawierają 10–40 części wagowych mieszaniny środków zmniejszających palność, składającej się z 1–20 części wagowych czerwonego fosforu i 1–20 części wagowych wodorotlenku magnezu.

Znane są z opisu patentowego PL 210519 kompozyty polietylenowe zawierające 30–54 cg/g polietylenu małej gęstości, 45–70 cg/g wodorotlenku magnezu i/lub glinu, którego powierzchnia jest modyfikowana organicznym związkiem krzemu oraz 0,05–1,5 cg/g acetyloacetonianu żelaza (III).

Znane są z opisu patentowego PL 200486 kompozycje polimerowe o obniżonej palności, które na 100 części wagowych związku wielkocząsteczkowego zawierają 1–40 części wagowych mieszaniny antypirenów, zawierającej 2–80 części wagowych polifosforanu amonu i/lub polifosforanu melaminy oraz 1–60 części wagowych koncentratu czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej i/lub polimerycznego estru glikolu etylenowego i kwasu ortofosforowego i/lub mieszaniny difosforanów oraz trifosforanów cyklicznych związków organicznych. Zastosowanie mieszaniny antypirenów o ujawnionym składzie podwyższa znacząco wskaźnik tlenowy wyrobów końcowych otrzymywanych z kompozycji polimerowych, przy zmniejszonym łącznym udziale wagowym antypirenów.

Istotą wynalazku jest kompozycja polimerowa o obniżonej palności na bazie poliolefin w postaci polietylenu lub polipropylenu o ograniczonej palności zawierająca dodatki uniepalniające w postaci polifosforanu amonu, modyfikowane napełniacze krzemianowe oraz mydło glinowe jako kompatybilizator, charakteryzująca się tym, że zawiera polifosforan amonu w ilości od 3,0 do 30,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu, mydło glinowe w ilości od 0,2 do 3,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.

Korzystnie kompozycja zawiera modyfikowany kationem alkiloamoniowym C18(65%), C16(30%), C14(5%) montmorylonit o wzorze 1, w ilości 0,1 do 5,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.

Korzystnie kompozycja zawiera modyfikowany kationem alkiloamoniowym C18(65%), C16(30%), C14(5%) montmorylonit o wzorze 2, w ilości 0,1 do 5,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.

Zastosowanie kompozycji według wynalazku na bazie polifosforanu amonu, modyfikowanego montmorylonitu w postaci Cloisite 15A i Cloisite 30B z dodatkiem mydła glinowego jako kompatybilizatora pozwoli otrzymać materiały o poprawionej odporności na ogień i nie pogorszonych właściwościach mechanicznych.

Kompozycja według wynalazku posiada dobrą odporność termiczną przy zachowaniu wytrzymałości mechanicznej finalnych produktów.

P r z y k ł a d I – porównawczy

Do stopu polimerowego w ilości 100 g polipropylenu wprowadzono 5 części wagowych polifosforanu amonu oraz mydło glinowe w ilości 0,2 części wagowych jako kompatybilizator.

P r z y k ł a d II – porównawczy

Do stopu polimerowego w ilości 100 g polietylenu wprowadzono 5 części wagowych polifosforanu amonu oraz mydło glinowe w ilości 0,2 części wagowych jako kompatybilizator.

P r z y k ł a d III – porównawczy

Do stopu polimerowego w ilości 100 g polipropylenu wprowadzono 30 części wagowych polifosforanu amonu oraz mydło glinowe w ilości 3 części wagowych jako kompatybilizator.

P r z y k ł a d IV – porównawczy

Do stopu polimerowego w ilości 100 g polietylenu wprowadzono 30 części wagowych polifosforanu amonu oraz mydło glinowe w ilości 3 części wagowych jako kompatybilizator.

Przykład V

Do stopu polimerowego 100 g polipropylenu wprowadzono 3 części wagowe polifosforanu amonu, 0,1 części wagowych montmorylonitu modyfikowanego kationem alkiloamoniowym Cloisite 15A o budowie według wzoru 2, gdzie T oznacza

– podstawnik alkilowy C18(65%), C16(30%), C14(5%) oraz 0,2 części wagowych mydła glinowego jako kompatybilizatora.

Przykład VI

Do stopu polimerowego 100 g polipropylenu wprowadzono 20 części wagowych polifosforanu amonu, 5 części wagowych montmorylonitu modyfikowanego kationem alkiloamoniowym Cloisite 15A o budowie według wzoru 2, gdzie T oznacza – podstawnik alkilowy C18(65%), C16(30%), C14(5%) oraz 3 części wagowe mydła glinowego jako kompatybilizatora.

Przykład VII

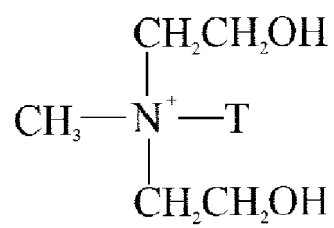
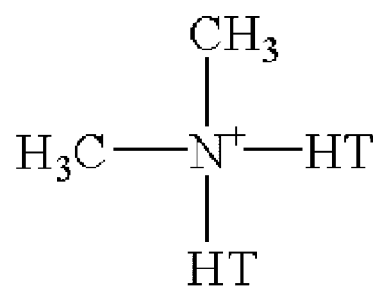
Do stopu polimerowego 100 g polipropylenu wprowadzono 3 części wagowe polifosforanu amonu, 1 część wagową montmorylonitu modyfikowanego kationem alkiloamoniowym Cloisite 30B o budowie według wzoru 1, gdzie T oznacza – podstawnik alkilowy C18(65%), C16(30%), C14(5%) oraz 0,2 części wagowych mydła glinowego jako kompatybilizator.

Przykład VIII

Do stopu polimerowego 100 g polietylenu wprowadzono 20 części wagowych polifosforanu amonu, 5 części wagowych montmorylonitu modyfikowanego kationem alkiloamoniowym Cloisite 30B o budowie według wzoru 1, gdzie T oznacza – podstawnik alkilowy C18(65%), C16(30%), C14(5%) oraz 3 części wagowe mydła glinowego jako kompatybilizator.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja polimerowa o obniżonej palności na bazie poliolefin w postaci polietylenu lub polipropylenu o ograniczonej palności zawierająca dodatki uniepalniające w postaci polifosforanu amonu, modyfikowane napełniacze krzemianowe oraz mydło glinowe jako kompatybilizator, **znamienna tym**, że zawiera polifosforan amonu w ilości od 3,0 do 30,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu, mydło glinowe w ilości od 0,2 do 3,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera modyfikowany kationem alkiloamoniowym C18(65%), C16(30%), C14(5%) montmorylonit o wzorze 1, w ilości 0,1 do 5,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.
3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera modyfikowany kationem alkiloamoniowym C18(65%), C16(30%), C14(5%) montmorylonit o wzorze 2, w ilości 0,1 do 5,0 części wagowych na 100 części wagowych polietylenu lub polipropylenu.

Rysunki**Wzór 1****Wzór 2**