

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.IX.1964 (P 108 139)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1968

Kl.

39⁴ b, 27/00
39 b, 22/06

MKP

C 08 f 27/00

UKD

Twórca wynalazku: Zvi Enrico Jolles

Właściciel patentu: Berk Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Syntetyczne kompozycje polimerowe o własnościach
ognioodpornych

1

Przedmiotem wynalazku są kompozycje polimerowe o własnościach ognioodpornych.

Znane jest zastosowanie chlorowcowanych eterów dwufenylowych jako ognioodpornych dodatków do rozmaitych syntetycznych polimerów (patrz brytyjski opis patentowy nr 874.006). Jednak mimo, że chlorowcowane etery dwufenylowe są do przyjęcia jako dostateczne środki ognioodporne, zwykle konieczne jest użycie ich w połączeniu ze składnikiem współdziałającym, to znaczy ze związkiem, który wykazuje względnie małą ognioodporność lub jej w ogóle nie posiada, lecz który potęguje ognioodporność innego związku, w tym przypadku chlorowcowanego eteru dwufenylowego.

Obecnie stwierdzono, że chlorowcowane siarczki dwufenylowe o wzorze 1, jeśli są włączone do syntetycznych kompozycji polimerowych, mają lepsze własności ognioodporne niż chlorowcowane etery dwufenylowe, i że zwykle nie ma potrzeby stosowania składnika współdziałającego z chlorowcowanym siarczkiem dwufenyłu w celu uzyskania wystarczającego działania ognioodpornego. Te chlorowcowane siarczki dwufenylowe są związkami o wzorze 1, w którym X oznacza 0 lub 1, a n oznacza 2 lub 3 wówczas gdy X oznacza 0, albo n oznacza 1 lub 2, kiedy X oznacza 1.

Szczególną i nieoczekiwaną zaletą tych chlorowcowanych siareczków dwufenylowych jest to, że podstawniki chlorowcowe są silnie związane w temperaturze pokojowej i w temperaturach spoty-

2

kanych w typowych operacjach przemiany polimerów, tak że w tych warunkach nie istnieje ryzyko wydzielania się chlorowca powodującego korozję, odbarwianie itd. W podwyższonych temperaturach, które mogłyby prowadzić do spalania kompozycji polimerowej, siareczek —S— utlenia się stopniowo do —SO—, a następnie do —SO₂— przez reakcję z tlenem cząsteczkowym. W tej utlenionej formie podstawniki chlorowcowe tych związków są znacznie bardziej nietrwałe i w ten sposób mogą znacznie łatwiej wywierać swe działanie ognioodporne.

Jednocześnie reakcja chlorowcowanych siareczków dwufenylowych z tlenem cząsteczkowym w temperaturach spalania daje dodatkowy efekt tłumienia rozchodzenia się ognia. Tych cech charakterystycznych, to znaczy zwiększonej nietrwałości podstawników chlorowcowych w temperaturach spalania w porównaniu z temperaturą pokojową i normalnymi temperaturami przemiany polimerów oraz zdolności do reagowania z tlenem cząsteczkowym, nie wykazują chlorowcowane etery dwufenylowe.

Według niniejszego wynalazku uzyskuje się zatem syntetyczne kompozycje polimerowe o własnościach ognioodpornych, obejmujące syntetyczny polimer organiczny z rozproszonym w nim chlorowcowanym siarczkiem dwufenylowym o wzorze 1, jak siareczek czterobromodwufenylowy lub

sześciobromodwufenylowy w ilości do 10% w odniesieniu do ciężaru polimeru.

Chlorowcowane siarczki dwufenylowe stosuje się jak środki ognioodporne w połączeniu z poliolefinami, takimi jak polietylen (o małej i dużej gęstości) czy polipropylen; związkami poliwinylowymi, takimi jak polistyren, polioctan winylu i polichlorek winylu; poliestrami, takimi jak politereftalan etylenu; poliamidami, takimi jak nylon; poliuretanami (giętkimi i sztywnymi), żywicami epoksydowymi, związkami poliwinylidenowymi i polimerami związków allilowych.

Chlorowcowane siarczki dwufenylowe wprowadza się do kompozycji polimerowych w dowolny sposób, którego dobór zależy zasadniczo od rodzaju danego polimeru. W przypadku poliolefin i związków poliwinylowych, korzystnie jest wprowadzać czynnik ognioodporny do już utworzonego polimeru wraz z innymi domieszkami, takimi jak stabilizatory, plastyfikatory i czynniki antystatyczne; natomiast w przypadku innych polimerów, na przykład poliuretanów, korzystnie jest wprowadzać czynnik ognioodporny podczas syntezy polimeru, a więc jeszcze do mieszaniny reakcyjnej.

Ilość chlorowcowanego siarczku dwufenylowego potrzebna do nadania polimerowi odpowiednich własności ognioodpornych zależy również od rodzaju polimeru. Na ogół stosuje się poniżej 10% czynnika w stosunku do wagi polimeru, przy czym często wystarczającą ilością jest 1–5% wagowych.

Chlorowcowane siarczki dwufenylowe można również stosować w połączeniu z innymi czynnikami ognioodpornymi, przy czym szczególnie korzystne jest zastosowanie trójtlenku antymonu ze względu na to, że podczas gdy trójtlenek ten stosowany oddzielnie w niewielkiej ilości (np. poniżej 5%) nadaje tylko słabe własności ognioodporne, to w połączeniu z chlorowcowanymi siarczками dwufenylowymi znacznie podnosi ich skuteczność, umożliwiając zastosowanie mniejszej ilości tych siarczków.

Poniższe przykłady służą wyłącznie do pełniejszego objaśnienia wynalazku.

Przykład I. Podane poniżej składniki zmieszano w podanym stosunku z polietylenem o małej gęstości, o nazwie handlowej „Alkathene” WNG 14 (firmy I.C.I. Ltd.), a następnie sprasowano w arkusze o wymiarach 152,4×152,4×3,2 mm, które pocięto w paski o wymiarach 152,4×19×3,2 mm i poddano próbom palności. Próba taka, będąca zmodyfikowaną postacią według normy amerykańskiej A.S.T.M. D-635-56T, część 9 (1958) dla palności sztywnych tworzyw sztucznych, przebiegała w następujący sposób:

Każdy pasek próbny naznaczono w odległości 2,5 cm i 10,2 cm od jednego z końców i umocowano w uchwycie w ten sposób, aby jego oś podłużna znajdowała się w położeniu poziomym, a oś poprzeczna pod kątem 45° do poziomu. Następnie umieszczono pasek w otwartym okapie wyciągowym, przez który przepływał lekki strumień powietrza zapewniający odpowiedni dopływ tlenu i usuwanie produktów spalania. Zapalony standardowy mikropalnik o średnicy 3,2 mm z wylotem otwartym tak, aby niebieski płomień miał wysokość około 2,5 cm, umieszczono w taki sposób, aby wierzchołek płomienia dotykał przez 5 sekund wolnego końca próbnego paska. W tych próbach, w których pasek przestawał się palić po usunięciu płomienia, przystawiono ten płomień powtórnie na 5 sekund. Po usunięciu płomienia wygaszono go i zamknięto otwór okapu wyciągowego.

Paski, które nie uległy spaleniowi na długości 2,5 cm, czyli do pierwszego znaku, w ciągu 1 sekundy oznaczono jako „niepalne” (NP); paski, które uległy spaleniowi poza ten znak, lecz nie dalej niż na długości 10,2 cm, czyli do drugiego znaku, oznaczono jako „samogasnące” (SG); paski, które uległy spaleniowi poza drugi znak oznaczono jako „palne”. Czas spalania odmierzano od momentu osiągnięcia przez płomień znaku w odległości 2,5 cm do momentu jego zgaśnięcia. Zaznaczono również odcinek spalony pomiędzy obydwoma znakami, a spalony odcinek krótszy od odległości do pierwszego znaku (2,5 cm) oznaczono „NRIM”.

Rodzaj domieszki	Zawartość domieszki % wagowej	Zawartość trójtlenku antymonu % wagowe	Spalony odcinek cm	Czas palenia sek.		Szybkość spalania mm/min.	Odporność na spalanie według klasyfikacji ASTM
				1 zapłon	2 zapłon		
siarczek czterobromodwufenylowy	5,5	3,3	NRIM	14,4	138	—	SG
„ „	10,1	6,0	NRIM	0	1	—	SG/NP
„ „	9,9	0	1	16,0	—	4	SG
siarczek sześciobromodwufenylowy	4,9	3,0	NRIM	2	19	—	SG
„ „	9,1	0	2	205	—	4,3	SG

Przykład II. Zmieszano 100 części żywicy poliestrowej o nazwie handlowej „Daltolac” 21 (firmy I.C.I. Ltd.) z czterema częściami wody i 1 częścią niejonowego kondensatu polioksyetylenowego jako czynnika powierzchniowo czynnego, znanego pod nazwą „Lissapol” N (znak towarowy)

i otrzymaną mieszaninę dodano do oddzielnie przygotowanej mieszaniny 120 części dwuizocyjanometanu o nazwie handlowej „Suprasec” (firmy I.C.I. Ltd.) z czynnikiem ognioodpornym oraz taką ilością trójtlenku antymonu, aby produkt poliestrowy zawierał 2,5% wagowych tego związku, przy czym

czynnik ognioodporny i trójtlenek antymonu przepuszczono uprzednio przez 100-oczkowe sito (według normy brytyjskiej).

Następnie całość szybko zmieszano i wiano do odpowiedniej formy. Masa pieniała się przez 10 minut, a po dalszych 30 minutach piana zestaliła się. Zestaloną pianę pozostawiono do utwardzenia na co najmniej 5 dni w temperaturze pokojowej, a następnie pocięto w paski testowe o długości 15 cm i przekroju poprzecznym 2,5 cm².

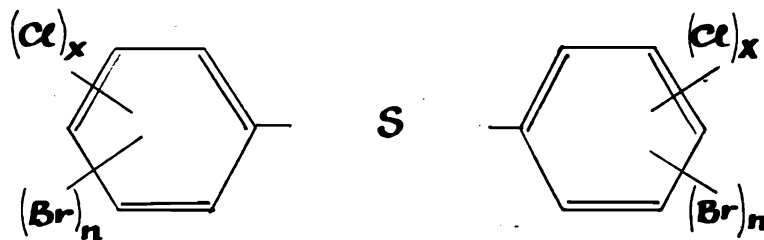
Próby na ognioodporność przeprowadzone jak w przykładzie I dały następujące wyniki:

Rodzaj i ilość czynnika ognioodpornego, % wagowe	Ilość trój- tlenku an- tymonu, % wagowe	Odporność na palenie wg klasyfi- kacji ASTM
siarczek czterobromo- dwufenylowy 0,8	2,5	SG
siarczek czterobromo- dwufenylowy 4,4	2,5	NP
siarczek sześciobromo- dwufenylowy 0,7	2,5	SG
siarczek sześciobromo- dwufenylowy 3,9	2,5	NP

Powyższe dane są wynikiem wielu prób podobnych do próby z przykładu I, w których stosowano różne ilości czynnika ognioodpornego. Wartości stężeń bromowanego siarczku dwufenylowego są minimalnymi wartościami potrzebnymi do wytworzenia produktu odpowiednio samogasnącego i niepalnego, przy zastosowaniu 2,5% trójtlenku antymonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Syntetyczne kompozycje polimerowe o właściwościach ognioodpornych, **znamiennie tym**, że zawierają do 10%, w stosunku do wagi polimeru, zdyspergowanego w tym polimerze chlorowanego siarczku dwufenylowego o wzorze 1, w którym X oznacza 0 lub 1, a n oznacza 2 lub 3, wówczas gdy X oznacza 0, albo n oznacza 1 lub 2, kiedy X oznacza 1.
2. Kompozycje według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako zdyspergowany w syntetycznym polimerze organicznym chlorowany siarczek dwufenylowy zawierają siarczek czterobromodwufenylowy lub sześciobromodwufenylowy.
3. Kompozycje według zastrz. 1 i 2, **znamiennie tym**, że zawierają 1–5% wagowych chlorowanego siarczku dwufenylowego.
4. Kompozycje według zastrz. 1–3, **znamiennie tym**, że zawierają również do 5% wagowych trójtlenku antymonu w stosunku do wagi polimeru.



WZÓR 1