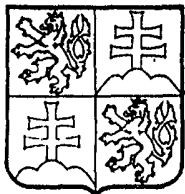


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 038

(21) PV 3007-88.T
(22) Přihlášeno 04 05 88

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 23/00

(75) Autor vynálezu

PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
SVĚRÁK TOMÁŠ ing. CSc.,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.,
KUMMER MIROSLAV RNDr.,
POLOUČEK EDUARD prom. chem.,
POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., BRNO

(54)

Kompozitní materiály na bázi polyolefinů

(57) Nehořlavost polyolefinů obsahujících jako plnivo 25 až 75 hmotnostních dílů vápenatých a nebo hořečnatých plniv (uhlíkatů, hydroxidů, oxidů) se zvýší v přítomnosti 5 až 45 hmotnostních dílů síranu amonného na 100 dílů kompozitu.

Vynález se týká kompozitních materiálů na bázi polyolefinů obsahujících směsná plniva, která působí jako netoxické retardéry hoření.

Je známo, že polyolefiny jsou snadno hořlavé materiály. Tato okolnost značně omezuje jejich aplikace v řadě odvětví, jako je pozemní stavitelství, dopravní technika i elektrotechnika.

Pojem hořlavost je třeba posuzovat jak z hlediska velikosti zdroje požáru (jiskra, zápalka, malý požár, velký požár), tak i z hlediska doby působení požáru na zkoumaný materiál. V poslední době se stále větší vážnost připisuje sekundárním charakteristikám hořlavosti, mezi které patří především korozivost a toxicita zplodin hoření i hustota kouře. Tyto požadavky vyplývají ze statistických údajů, podle kterých došlo k převážné většině lidských obětí při požárech v důsledku otrav zplodinami hoření. To je důvod, proč jsou opouštěny dosud používané retardéry obsahující halogeny. Tak se například zakazuje používání bromovaného difenyléteru, protože při teplotě asi 600 °C vznikají vysoce toxické tri- až okta-bromo benzofurany.

Proto se začínají rychle prosazovat plniva, která při působení žáru odštěpují vodu. Mezi příklady patří hydroxid hlinitý, který se rozkládá při cca 190 °C (ten je použitelný jen pro polymery zpracovávané pod touto teplotou) a hydroxid hořečnatý, který odštěpuje vodu teprve od 340 °C. Z toho vyplývá, že hydroxid hlinitý není použitelný pro polypropylen.

Hydroxid hořečnatý o potřebné velikosti částic (1 až 5 μm) s potřebnou povrchovou úpravou představuje nákladné plnivo (odhaduje se, že jeho cena neklesne pod 1,5 US dolarů/kg), což omezuje jeho použití jen pro speciální aplikace, např. pro elektrotechnický průmysl.

Pro velkotonážní aplikace v pozemním stavitelství je proto žádoucí nalézt plnivo, které splňuje požadavek zpracovatelnosti bez rozkladu do teploty minimálně 250 °C a jehož výroba je levnější. Aby došlo k účinné retardaci hoření polyolefinů je třeba, aby k odštěpení vody došlo v teplotním intervalu od 260 do 400 °C, což je již teplota, kdy dochází k samovznícení polyolefinů.

Levný a snadno dostupný hydroxid vápenatý je jako retardér hoření téměř neúčinný, protože k jeho dehydrataci dochází při příliš vysoké teplotě (od 520 °C), stejně málo účinné jsou oxidy a uhličitany vápenaté a hořečnaté, které patří k nejlevnějším plnivům.

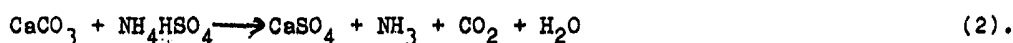
Nyní byla nalezena levná přísada, která zvyšuje nehořlavost kompozitních materiálů plněných těmito plnivy.

Předmětem vynálezu jsou kompozitní materiály na bázi polyolefinů plněných hydroxidy, oxidy a uhličitany vápenatými a nebo hořečnatými obsahující případně pigmenty, stabilizátory, zpracovatelské přísady a případně další polymery, které obsahují 20 až 50 hmotnostních dílů polyolefinů, 25 až 75 hmotnostních dílů vápenatých a nebo hořečnatých plniv a 5 až 45 hmotnostních dílů síranu amonného.

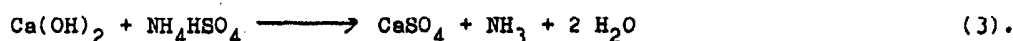
Síran amonný je až do teploty 320 °C stabilní, nad touto teplotou dochází k jeho parciálnímu rozkladu:



Vzniklý hydrogensíran amonný reaguje s uhličitany např.



Zcela analogicky je možno využít síran amonný k rozkladu hydroxidů, např.



Vedle čistého uhličitanu nebo hydroxidu vápenatého lze tedy popsanych reakcí využít i pro četná další plniva obsahující uhličitany a/nebo hydroxidy a oxidy, jako jsou dolomity a hydráty vzniklé částečnou nebo úplnou hydratací pálených karbonátů podle čs. autorského osvědčení č. 249337.

Podmínkou účinnosti jmenovaných směsných plniv je vhodná velikost částic (v rozsahu 1 až 20 μm) a jejich vhodná povrchová úprava, tak aby jednotlivé částice byly dobře dispergovány.

Vhodné směsi podle vynálezu jsou např. sestavy:

$\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	až do molárního poměru	1 : 1
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	- " -	1 : 2
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	- " -	1 : 1
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	- " -	1 : 1

Přísada síranu amonného zvýší nejen produkci vody a oxidu uhličitého při působení žáru na kompozitní materiál, ale zvýší též účinnost systému jako retaderu hoření a přispívá i k endotermičnosti probíhajících reakcí.

Jako polymerní matrice mohou být použity polyolefiny ve formě homopolymerů (polypropylen, polyetylen), kopolymerů nebo i směsí s jinými polymery. Materiály mohou obsahovat i další minoritní plniva a výstuže, maziva, pigmenty i stabilizační přísady.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady.

Všechny vzorky jsou připraveny na hnětáku Brabender obvyklým postupem při 200 °C, s dobou pobytu 10 minut při 50 ot/min, tělíška pro hodnocení kyslíkového čísla (KČ) dle ČSN 640756 byla připravena lisováním. Velikosti částic všech plniv odpovídá jemnosti d 97 = 15 μm . Všechny uvedené díly jsou hmotnostní. PP znamená v příkladech použití polypropylenu, PE polyetyleny.

Příklady 1 až 2

Kyslíkové číslo

polymer : PP 55 212 Mosten	
40 d. PP + 30 d. CaCO_3 + 30 d. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25,0
40 d. PP + 60 d. CaCO_3 (srovnávací pokus)	21,5

Příklady 3 až 4

polymer : PE FB 29 Liten	
30 d. PE + 40 d. CaCO_3 + 30 d. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26,0
30 d. PE + 70 d. CaCO_3 (srovnávací pokus)	23,5

Příklady 5 až 6

polymer : EPDM Hüls	
30 d. kaučuk EP + 40 d. CaCO_3 + 30 d. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25,0
30 d. kaučuk EP + 70 d. CaCO_3 (srovnávací pokus)	22,0

Příklady 7 až 8

polymer PP 55 212	
40 d. PP + 25 d. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 35 d. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26,5
40 d. PP + 60 d. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (srovnávací pokus)	22,0

Příklady 9 až 10

Kyslíkové číslo

polymer : PE FB 29

30 d. PE + 40 d. $\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{CaCO}_3$ + 30 d. $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	32,5
30 d. PE + 70 d. $\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{CaCO}_3$ (srovnávací pokus)	31,5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kompozitní materiály na bázi polyolefinů plněných hydroxidy, oxidy a uhličitany vápenatými a nebo hořečnatými, obsahující případně pigmenty, stabilizátory, zpracovatelské přísady a nebo další polymery, vyznačené tím, že obsahují 20 až 50 hmotnostních dílů polyolefinů, 25 až 75 hmotnostních dílů vápenatých a nebo hořečnatých plniv a 5 až 45 hmotnostních dílů síranu amonného.