

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 137 B

(21) A bejelentés száma: 8401/90

(22) A bejelentés napja: 1990. 12. 21.

(30) Elsőbbségi adatok:
89/16973 1989. 12. 21. FR

(51) Int. Cl.⁵

C 08 L 25/02

C 08 K 5/3492

C 08 K 5/33

C 08 K 5/521

C 08 K 5/05

(40) A közzététel napja: 1992. 06. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 03. 28. SZKV 94/03

(72) Feltaláló:

Wirth, René, Lens (FR)

(73) Szabadalmas:

ATOCHEM S.A., Puteaux (FR)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) Alkenil-aromás polimereket tartalmazó, javított lángállóságú, hőre lágyuló készítmények és eljárás előállításukra

(57) KIVONAT

A találmány tárgya hőre lágyuló készítmények, amelyek 100 tömegrész olyan hőre lágyuló műanyagra, amely egy vagy több alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és adott esetben egy vagy több más hőre lágyuló vagy elasztomer gyantát tartalmaz,

- 5-30 tömegrész egy vagy több nitrogéntartalmú vegyületet, vagyis melamint vagy izocianátot,
- 2-10 tömegrész molekulánként legalább 4 hidr-

oxilcsoportot tartalmazó egy vagy több poliolt és

- 0,14 tömegrész egy vagy több foszforsav szer-
ves észtert tartalmaznak.

A készítményeket úgy állítják elő, hogy az egyes komponenseket az alkenil-aromás szénhidrogén poli-
mer vagy kopolimer lágyuláspontja feletti hőmérsék-
leten, 150-200 °C-on 1-5 percig belső keverőben
vagy extrudáló berendezésben összekeverik.

A találmány olyan készítményekre vonatkozik, amelyek alkenil-aromás szénhidrogén polimereket és alkenil-aromás szénhidrogén alapú kopolimereket tartalmaznak egyéb hőre lágyuló vagy elasztomer, halogénatomot nem tartalmazó égéskeltő szereket tartalmazó polimerekkel együtt.

Az alkenil-aromás szénhidrogénekből álló polimerek, kopolimerek, valamint az ezeket tartalmazó készítmények jól ismertek kiváló tulajdonságaik miatt, ezért igen széles körűen elterjedt hőre lágyuló műanyagokká váltak a legkülönbözőbb felhasználási területeken. Hátrányuk, hogy gyenge a lángállóságuk, könnyen elégnak.

Ismeretes, hogy az ilyen polimerekhez, kopolimerekhez és készítményekhez lángmentesítő szereket adnak. A leggyakrabban alkalmazottak közül megemlítjük a legalább egy halogénatomot, általában brómot tartalmazó vegyületeket. Ezeknek a vegyületeknek a hatékonysága jól ismert. Maradó hátrányos tulajdonságuk azonban, hogy tűz hatására káros és korrozív halogén-gázokat bocsátanak ki.

A JPA 54/85 242 számú japán szabadalmi bejelentésből ismeretes polisztirol lángmentesítése 3–50 tömeg% melamin-cianáttal 50 tömegrész polisztirolra vonatkoztatva.

Az FR-A-2 096 230 sz. francia szabadalmi bejelentésből ismeretesek fröccsönthető, hőre lágyuló műanyagok, amelyek éghetetlenek, és amelyek legalább 60 tömeg% melamint és legfeljebb 40 tömeg% polisztirolt tartalmaznak.

Végül a JP-A 54/46 250 sz. japán szabadalmi bejelentésből olyan készítmények ismertek, amelyek 30–80 tömeg% polisztirolt, 20–70 tömeg% melamint és 0,05–5 tömeg% foszfortartalmú vegyületet (foszforban kifejezve) tartalmaznak.

A találmány célja a halogéntartalmú lángmentesítő vegyületek használatának elkerülése és másrészt a jelentős mennyiségű melamin vagy melamin-cianát alkalmazásának elkerülése, mivel ezek a kapott termék mechanikai tulajdonságát hátrányosan befolyásolják. A melamin és a melamin-cianát mennyiségének csökkentése mellett ezekhez a vegyületekhez olyan vegyületeket próbáltunk társítani, amelyek révén a kapott terméknek jó a lángállósága és mechanikai tulajdonságai a lángmentesítés következtében kevésbé romlanak.

A találmány tárgya hőre lágyuló készítmények, amelyek egy vagy több alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és melamin-izocianátot és/vagy melamint tartalmaznak, amelyekre jellemző, hogy 100 tömegrész olyan hőre lágyuló műanyagra, amely egy vagy több alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és adott esetben egy vagy több más hőre lágyuló vagy elasztomer gyantát tartalmaznak,

- 5–30 tömegrész egy vagy több nitrogéntartalmú vegyületet, vagyis melamint vagy melamin-izocianátot,
- 2–10 tömegrész molekulánként legalább 4 hidroxilcsoportot tartalmazó egy vagy több poliolt és
- 0–14 tömegrész egy vagy több foszforsav szerves észtert tartalmaznak.

Alkenil-aromás szénhidrogén polimeren a találmány értelmében egy etilénes telítetlenséget tartalmazó aromás szénhidrogén homopolimerizációjának termékét értjük, mint amilyen például a sztírol, az α -metil-sztírol, a vinil-toluolok, a vinil-xilolok vagy a metil-etil-sztírolok.

Alkenil-aromás szénhidrogén kopolimeren a találmány értelmében több, az előző bekezdésben említett alkenil-aromás szénhidrogén vagy legalább egy ilyen szénhidrogén és legalább egy másfajta kopolimerizálható monomer, például akrilsav, metakrilsav, maleinsav-anhidrid, alkil-metakrilátok, alkilakrilátok, ahol az alkilcsoport 1–8 szénatomos, akril-nitril, 1–3 butadién kopolimerizációjának termékét értjük.

Olyan másik hőre lágyuló gyantán, amelyet adott esetben az alkenil-aromás szénhidrogének polimerjével vagy kopolimerjével együtt alkalmazhatunk, a találmány értelmében elsősorban a következőket értjük:

- poli(fenilén-oxid),
- polietilén és az etilén és egy vagy több 3–8 szénatomos α -olefin kopolimerei. E két utóbbi egy etilén-ojtott vagy elágazó sztírol kopolimer segítségével kompatibilizálható, például a GB 870 650 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás szerint,
- akrilsav vagy metakrilsav-észter alapú homopolimerek és kopolimerek, például polimetil-metakrilát,
- etilén és egy vagy több telítetlen poláros komonomer, például vinil-acetát, alkil-metakrilátok, alkil-akrilátok, akrilsav, metakrilsav, maleinsav-anhidrid kopolimerei,
- polikarbonát.

A hőre lágyuló műanyag az alkenil-aromás szénhidrogén polimerjét vagy kopolimerjét és a hőre lágyuló gyantát bármely arányban tartalmazhatja. Előnyösen 10–90 tömeg%-ot tartalmaz az egyikből és 90–10 tömeg%-ot a másikkól. Előnyösen amikor a hőre lágyuló műanyag etilén alapú polimert vagy kopolimert tartalmaz, akkor az alkenil-aromás szénhidrogén polimer vagy kopolimer tartalom 50 tömeg% feletti az adott műanyagban.

Azon elasztomer gyanták közül, amelyeket adott esetben az alkenil-aromás szénhidrogén polimerhez vagy kopolimerhez adhatunk a találmány értelmében, példaként megemlítjük a következő polimereket, amelyek tartalmazhatnak polimerizált alkenil-aromás szénhidrogén ojtásokat is: poliiolefines elasztomer, például etilén és egy vagy több 3–6 szénatomos α -olefin és egy vagy több dién terpolimerje, például etilén-propilén-dién terpolimerek, ahol a diént választhatjuk a lineáris vagy ciklikus, konjugált vagy nem konjugált diének közül, alkalmazható például a butadién, az izoprén, az 1–3 pentadién, az 1–4 pentadién, az 1–4 hexadién, az 1–5 hexadién, az 1–9 dekadién, az 5-metilén-2-norbornén, az 5-vinil-2-norbornén, a 2-alkil-2,5-norbornadiének, az 5-etilidén-2-norbornén, az 5-(2-propenil)-2-norbornén, az 5-(5-hexenil)-2-norbornén, az 1,5-ciklo-oktadién, a biciklo-2,2,2-okta-2-dién, a ciklopentadién, a 4,7,8,9-tetrahidroindén vagy az izopropilidén-tetra-

hidroindén. A találmány szerint alkalmazható elasztomer terpolimerek általában 15–60 mól% propilén-szarmazék egységet és 0,1–20 mól% dién-szarmazék egységet tartalmaznak. A másik elasztomer gyanta lehet ezenkívül egy sztirol-butadién kaucsuk, egy polidién kaucsuk, például polibutadién vagy poli-izoprén kaucsuk, nitril-kaucsuk, vagy etilén-propilén-kaucsuk. Általában ezt a másik elasztomer gyantát legfeljebb 20 tömeg%, előnyösen 5–15 tömeg% mennyiségben használjuk a hőre lágyuló műanyaghoz viszonyítva.

A 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin vagy melamin kereskedelmi forgalomban kapható vegyület. Általában a karbamid kondenzációjával-ciklizációjával állítják elő ammónia és szén-dioxid felszabadulása mellett.

A melamin-izocianátot úgy állíthatjuk elő, hogy melamint ciánsavval reagáltatunk általában ekvimoláris mennyiségben vizes oldatban, 90–100 °C körüli hőmérsékleten, majd a reakcióelegyből a vizet eltávolítjuk. A reakciót in situ is elvégezhetjük, vagyis a találmány szerinti készítmények előállításánál oly módon, hogy legalább 150 °C hőmérsékleten összekeverjük a ciánsavat vagy izociánsavat és a melamint az alkenil-aromás szénhidrogén polimerrel vagy kopolimerrel. A találmány értelmében melamin-izocianátot értjük a melamin-cianátot és a melamin-cianát és izocianát keverékeket is. A melamin-izocianát a (I) általános képletű komplex soként ábrázolható.

A molekulánként legalább 4 hidroxilcsoportot tartalmazó poliolon a találmány értelmében minden legalább tetrahidroxilezett gyűrűs vagy nem gyűrűs szerkezetet értjük. A szénhidrogénlánc adott esetben tartalmazhat egy vagy több oxigén heteroatomot. A polioloik közül példaként megemlítjük a tetrolokat, így a pentaeritritet, az eritritet, az arabinózt, a ribózt, a xilózt; a pentolokat, így adonitot, az arabitolt, a xilitot, a fruktózt, a galaktózt, a glükózt, a mannózt és a szorbózt; a hexolokat, így a dulcítot, a mannitot, a szorbitot, a di-pentaeritritet, az inozitot; az oktoloikat, így a tripenaeritritet, a szukrózt, a laktózt, a maltózt. Ezen vegyületek keveréke is alkalmazható.

A foszforsav szerves észterét fakultatív módon adagolhatjuk a találmány szerinti készítményhez, abból a fő célból, hogy azt enyhén meglágyítsuk. Ilyen észterként alkalmazhatunk például tributil-foszfátot, trisz(2-etil-hexil)-foszfátot vagy trioktil-foszfátot, trisz(2-but-oxi-etil)-foszfátot, trifenil-foszfátot, trikrezil-foszfátot, vagy ezek keverékét. Előnyösek azok az észterek, amelyek egy vagy több aromás gyűrűt tartalmaznak. Amikor nitrogéntartalmú vegyületeként melamint használunk, akkor előnyösen alkalmazunk 1–5 tömeg% foszforsav szerves észtert is 100 tömeg% hőre lágyuló műanyagra vonatkoztatva.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak továbbá hatékony mennyiségű, általában 0,1–1 tömeg% olyan segédanyagot, amely megkönnyíti a termék feldolgozását, például extrudálásnál vagy fröccsöntésnél és/vagy javítják a termék stabilitását. Ilyen segédanyagok például a kenőanyagok, így a sztearinsav és sói, például a cink-sztearát, vagy az antioxidánsok, például a pentaeritritil-tetrakis(3-(3,5-ditercibu-

til-4-hidroxi-fenil)-propionát, oktadecil-3-(3,5-ditercier-butil-4-hidroxi-fenil)-propionát, butil-hidroxi-toluol, trisz(2-metil-4-hidroxi-5-tercier-butil-fenil)-bután.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak ezenkívül hatékony mennyiségű, általában 0,1–0,05 tömeg% lágyítószer, antisztatizálószer, fénystabilizátort, például egy vagy több ultraibolya sugárzás ellen védő szer, így például benzotriazol vagy sztérikusan gátolt aminokat. Benzotriazolként példaként megemlítjük a 2-(2-hidroxi-5-tercier-oktil-fenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol. Sztérikusan gátolt aminként példaként megemlítjük a 2,2',6,6'-tetrametil-4-piperidil-diszobacátot.

A találmány szerinti készítményeket a komponensek összekeverésével állítjuk elő. Amennyiben az alkalmazott adalékanyagok fizikai állapota lehetővé teszi, vagyis valamennyien szilárdak szobahőmérsékleten, akkor a keverést szárazon végezhetjük szobahőmérsékleten porkeverő készülékben, amelybe a készítmény egyes komponenseit por alakban beadagoljuk, valamint beadagoljuk az alkenil-aromás szénhidrogének polimerjei, illetve kopolimerjei előállításához szükséges gyöngyöket. Körülbelül 520 perc keverés után a kapott felhasználásra kész, homogén keverék egy, a találmány szerinti készítmény.

A találmány szerinti készítményt úgy is előállíthatjuk, hogy a különböző komponenseket az alkenil-aromás szénhidrogénekből készül polimer vagy kopolimer lágyulási pontjánál magasabb hőmérsékleten keverjük össze, amely hőmérséklet az adott esetben jelen lévő kiegészítő hőre lágyuló gyanta lágyuláspontjánál is magasabb, például 150–200 °C. A keverést belső keverőben vagy extrudáló berendezésben végezzük 1–5 percig. A készítményeket ezután extrudáljuk, majd homogén, felhasználásra kész granulátumokká alakítjuk.

A találmány szerinti készítményt feldolgozás után a legkülönbözőbb ipari területeken lehet felhasználni, például az autóiparban, az elektromos háztartási gépek iparában és különösen előnyösen a szórakozó elektronikai iparban, például televíziós vevőkészülékek hátoldalaként.

Az így kapott termékek mellett, hogy mechanikai tulajdonságaik nem vagy csak alig romlanak, javított lángállósággal rendelkeznek az olyan készítményekből előállított termékekhez képest, amelyek nem tartalmaznak se melamint, se melamin-izocianátot, sem polioloikat. A találmány szerinti készítményekből előállított termékek égési sebessége – amelynek mérését leírásunk későbbi részében ismertetjük – lényegesen csökken. Amellett, hogy az égés sebessége csökken, a termékek nem bocsátanak ki halogéntartalmú vegyületeket.

A következőkben találmányunkat példákkal illusztráljuk, de nem kívánjuk azokra korlátozni.

A készítmények lángállóságának mérésére használatos módszer a 65 CEI 1985 elnevezésű teszt, amelyet a Nemzetközi Elektrotechnikai Bizottság (Genf) tett közzé. A vizsgálatnak alávetett mintákat extrudált, majd granulált készítményekből öntéssel állítjuk elő

WABASH présen 200 °C hőmérsékleten, mintegy 50 bar nyomáson, kb. 3 perc alatt. A próbatetek mérete 127×12,7×2 mm.

A vizsgálati eredményeket a vízszintes próbatest égési sebessége formájában fejezzük ki mm/percben. A találmány szerinti készítményből előállított mintateteknek előnyösen ezen vizsgálat szerint 40 mm/percnél, előnyösen 35 mm/percnél, különösen előnyösen 30 mm/percnél kisebb az égési sebessége.

1. példa (összehasonlító példa)

GEDEX^R 4240 néven a NORSOLOR cég által forgalomba hozott ütésálló polisztirol gyöngyöket extrudálunk és granulátummá alakítunk 0,5 tömeg% extrúziót elősegítő szer jelenlétében, amely utóbbi 50 tömeg% cink-sztearátból (kenőanyag), 30 tömeg% sztearinsavból (kenőanyag) és 20 tömeg% Irganox^R 1076-ból áll (ez utóbbi antioxidáns a CIBA-GEIGY cég forgalmazza).

A granulátumból a fentiekben ismertetett próbatestet állítjuk elő, és azt alávetjük az égési vizsgálatnak. A mért égési sebesség 47 mm/perc.

2-6. példa

A találmány szerinti készítményeket két lépésben állítjuk elő. Az első lépésben szobahőmérsékleten összekeverjük a készítmény valamennyi komponensét homogén elegy eléréséig. Ezt a homogén elegyet a második lépésben egy 1,1 literes belső keverőbe helyezzük, amelynek rotorja 115 fordulat/perc sebességgel forog, és az elegyet 175 °C-on 3 percig keverjük.

A kapott készítményeket préselés közben lehűtjük 10 bar nyomás mellett 3 percig, így 5 mm vastag előformált darabokat kapunk, amelyeket azután szalagokká vágunk és granulálunk. Az így kapott granulátumokból állítjuk elő a fentiek szerint a 65 CEI 1985 égési vizsgálatához szükséges próbateteket.

Valamennyi példához a következő anyagokat használtuk:

- stírol-polimerként (ezt a továbbiakban PS-sel jelöljük) az 1. példában is alkalmazott ütésálló polisztirol gyöngyöket,
- melamin-izocianátot (amelyet a továbbiakban IM-nek nevezünk), amelyet a NORSOLOR cég forgalmaz,
- molekulánként legalább 4 hidroxilcsoportot tartalmazó poliolként Inozitot (ezt a továbbiakban OL-lel jelöljük), amelyet a BLAUE cég forgalmaz NF-11 néven,
- foszforsav szerves észterként trisz(2-etil-hexil)-foszfátot (amelyet a továbbiakban TOP-nek nevezünk), amelyet az ALDRICH cég forgalmaz,
- feldolgozási segédanyagként az 1. példa szerinti keveréket ugyanazokban az arányokban (vagyis 0,5 tömegrészt 100 tömegrész polisztirolhoz).

Az 1. táblázatban feltüntetjük a készítmények összetételét 100 tömegrész polisztirolra vonatkoztatva tömegrészben kifejezve (a feldolgozási segédkeverék kivételével). Ugyancsak feltüntetjük az égési sebességet

(amelyet V-vel jelölünk), a készítményekből előállított próbatetekeken mérve mm/perc-ben kifejezve a 65 CEI 1985 teszt szerint.

1. táblázat

Példaszám	IM	OL	TOP	V
1	-	-	-	47
2	23,8	7,9	-	22
3	25,2	5,6	8,4	29
4	25,2	8,4	5,6	32
5	15,1	5	5	39
6	24,5	2,7	8,2	37

7-14. példa

A következő komponenseket használjuk:

- ugyanazt az ütésálló polisztirolt, amelyet az 1. példában, amely ugyanazt az extrudálási segédkeveréket tartalmazza,
- nitrogéntartalmú vegyületként a NORSOLOR cég által forgalmazott melamint a továbbiakban: M),
- ugyanazt a poliolt, mint a 2-6. példában,
- foszforsav szerves észterként vagy a 3-6. példában alkalmazott trisz(2-etil-hexil)-foszfátot (TOP-nek nevezzük), vagy trifenil-foszfátot (amelyet TPP-nek nevezünk), és amelyet ugyancsak az ALDRICH cég forgalmaz

A készítmények előállítását ugyanúgy végezzük, mint a 2-6. példában. A 2. táblázatban feltüntetjük a komponensek mennyiségét tömeg%-ban a feldolgozási segédkeverék kivételével (amelyből 100 tömegrész polisztirolhoz 0,5 tömegrész alkalmazunk), 100 tömegrész polisztirolra vonatkoztatva. Ugyancsak feltüntetjük a V égési sebességet, amelyet ugyanúgy mérünk, mint az 1-6. példában.

2. táblázat

Példaszám	M	OL	TOP	TPP	V
7	11,5	3,4	-	-	34
8	11,6	3,5	-	1,2	28
9	11,7	3,5	1,6	-	27
10	11,8	3,5	-	2,5	26
11	11,9	3,6	3,4	-	24
12	12,1	3,6	-	5,1	27
13	12,3	3,7	7	-	27
14	13	3,9	-	13	22

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Hőre lágyuló lángálló készítmények, amelyek egy vagy több alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és melamin-izocianátot és/vagy melamint, és adott esetben szerves foszforsav-észtert tartal-

maznak, *azzal jellemezve*, hogy 100 tömegrész olyan hőre lágyuló műanyagra, amely egy vagy több alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és adott esetben egy vagy több más hőre lágyuló vagy elasztomer gyantát tartalmaz,

- 5–30 tömegrész melamint és/vagy melamin-izocianátot,
- 2–10 tömegrész molekulánként legalább 4 hidroxilcsoportot tartalmazó egy vagy több poliolt és
- 0–14 tömegrész egy vagy több szerves foszforsav észtert tartalmaznak.

2. A 1. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy a hőre lágyuló műanyag 10–90 tömeg% alkenil-aromás szénhidrogén polimert vagy kopolimert és 90–10 tömeg% hőre lágyuló gyantát tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy olyan hőre lágyuló műanyagot tartalmaznak, amelyben legfeljebb 20 tömeg% elasztomer gyanta van.

4. 1–3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy poliolként tetraolt, pentaolt, hexaolt vagy oktaolt tartalmaznak.

5. A 4. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy poliolként inozitot tartalmaznak.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy szerves foszforsav-észterként trisz(2-etil-hexil)-foszfátot vagy trifenil-foszfátot tartalmaznak..

7. A 6. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy trisz(2-etil-hexil)-foszfátból vagy trifenil-foszfátból 100 tömegrész hőre lágyuló műanyagra 5 tömegrészt tartalmaznak.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaznak továbbá 0,1 és 1 tömeg% közötti mennyiségben feldolgozásukat elősegítő és/vagy stabilitásukat javító komponenseket is.

9. Eljárás hőre lágyuló lángálló készítmények előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti komponenseket az alkenil-aromás szénhidrogén polimer vagy kopolimer lágyulási pontja feletti hőmérsékleten, előnyösen 150–200 °C között 1–5 perc időtartamig, belső keverőben vagy extrudáló berendezésben ismert módon összekeverjük.

