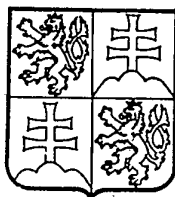


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 418

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 09 K 21/14

(21) PV 9980-87.K

(22) Přihlášeno 28 12 87

(30) Právo přednosti od 30 12 86 IT
(22887 A/86, 22888 A/86)

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 30 10 92

(72) Autor vynálezu

BERTELLI GUIDO, BUSI PATRIZIA,
LOCATELLI RENATO, FERRARA (IT)

(73) Majitel patentu

HIMONT INCORPORATED, WILMINGTON, DELAWARE (US)

(54)

Polymerní kompozice se samozhášecími vlastnostmi

(57)

Polymerní kompozice se samozhášecími vlastnostmi, sestávající z
a) 85 až 99,7 % hmotnostních thermoplastického polymeru vybraného ze skupiny zahrnující krystalické polyolefiny, elastomerní kopolymery ethylenu a propylenu a polystyren,
b) 0,3 až 15 % hmotnostních komplexu nebo směsi komplexů halogenidů bismutu a anti-monu s aminy, odpovídajících vzorcí $R.(MeX_3)$, kde R je dikyandiamid, acetoguanamin, melamin nebo sloučenina obsahující 2 až 9 triazinových kruhů buď nakondenzovaných nebo navzájem spojených nejméně jednou skupinou -NH-, Me znamená bismut nebo anti-mon a X je chlor či brom a
c) 0 až 1 % hmotnostní iniciátoru volných radikálů.

Vynález se týká polymerních kompozic obsahujících jako látky zpomalující hoření (samozhášecí přísady) komplexy halogenidů bismutu a antimonu.

V daném oboru jsou známy přísady propůjčující polymerům ohnivzdornost, tvořené teplem nestálými halogenovanými organickými sloučeninami a sloučeninami kovů, zejména sloučeninami antimonu nebo/a bismutu.

Zhášecí působení se v tomto případě připisuje halogenidu kovu, který během hoření vzniká.

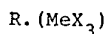
V jiných případech je halogenid kovu přítomen již v samozhášecí přísadě, a to například ve formě podvojně soli obsahující amoniový a kovový kationt.

Je však známo, že amonné soli nelze používat jako přísady do polymerů, protože jsou velmi korozivní a značně citlivé na přítomnost vody a na teplo.

Je známo používat namísto amonných solí organické sloučeniny obsahující dusík, jako melamin a melamin-hydrobromid, které kromě toho, že nemají shora zmíněné nevýhody podvojných solí, tvoří během spalování uhlíkaté zbytky schopné zastavovat šíření plamene. Roztok tohoto typu je popsán v americkém patentovém spisu č. 4 028 333, v němž jsou popsány prostředky obsahující melamin-hydrobromid ve směsi s oxidem nebo bromidem antimonu nebo/a bismutu.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že thermoplastickým polymerům je možno propůjčit vynikající samozhášecí vlastnosti přidáním mimořádně nízkých množství nových sloučenin majících strukturu komplexů nebo aduktů halogenidů antimonu či bismutu s aminy.

Komplexy podle vynálezu lze znázornit obecným vzorcem I



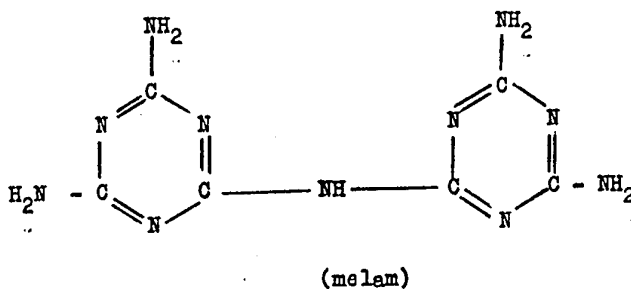
(I),

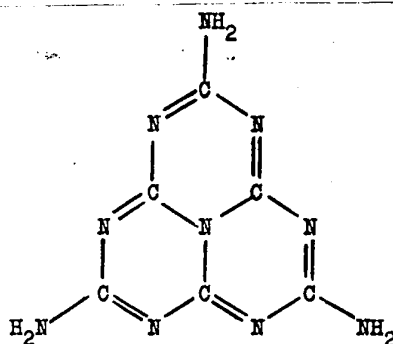
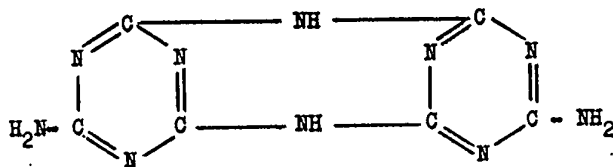
ve kterém

- R znamená amin vybraný ze skupiny zahrnující dikyandiamid, acetoguanamin, melamin a sloučeniny obsahující 2 až 9 triazinových kruhů, nakondenzovaných nebo vzájemně spojených alespoň jednou skupinou -NH-,
- Me představuje bismut nebo antimon a
- X znamená chlor nebo brom.

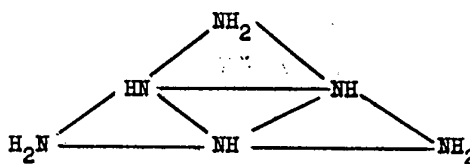
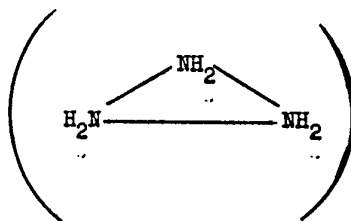
Ve shora uvedených komplexech může být na 1 mol halogenidu kovu navázán amin v množství více než 1 mol až do 3 mol. Může se jednat o stejné nebo různé aminy.

Jako reprezentativní příklady sloučenin R obsahujících triazinové kruhy, lze uvést látky vznikající při pyrolýze melaminu, známé pod názvy "melam", "melem" a "melon", pro něž jsou obecně navrhovány následující vzorce (viz Proceedings of the Second European Symposium on Thermal Analysis, University of Aberdeen, GB, 1. až 4. září 1981, ed. David Dollimore).





(melon)



(melon)

Shora uvedené komplexy je možno připravit záhřevem směsi aminu R s halogenidem kovu na teplotu mezi 50 a 150 °C. Na každý mol aminu nebo na každý mol primárních aminogrup přítomných v aminosloučenině se používá nejméně 0,3 mol halogenidu kovu.

Při použití dikyanamidu dojde k roztavení směsi aminu a halogenidu kovu již zhruba při teplotě okolo 50 °C a při zvyšování teploty na 130 až 150 °C směs ztuhne a reakci je možno pokládat za ukončenou.

Podle další metody se k roztoku nebo suspenzi aminu v chemicky inertním kapalném rozpouštědle nebo suspenzačním prostředí, například v uhlovodíku (hexan, heptan), při

teplotě mezi 0 a 100 °C za míchání postupně přidává roztok halogenidu kovu (například roztok této látky v alkoholu nebo ketonu) a vzniklý produkt se pak izoluje například filtrací nebo odstraněním rozpouštědla. Je-li aminem přítomným v komplexu dikyandiamid nebo triazin, lze cyklizaci dikyandiamidu na triazinové kruhy nebo/a polykondenzaci triazinu až do žádaného stupně dosáhnout zahřevem komplexu na teplotu od 100 do 300 °C nebo na teplotu vyšší.

Při použití dikyandiamidu nebo melaminu jako výchozích látek je tedy možno nejprve připravit komplex s halogenidem kovu a ten pak zahřát a dosáhnout tak cyklizace dikyandiamidu za vzniku triazinového kruhu nebo/a kondenzace triazinových kruhů buď jejich spojením prostřednictvím skupin -NH- nebo přímou kondenzací kruhů.

Podle této metody lze tedy v jediném preparativním stupni získat komplexy s aminy, které mají různý charakter.

Pokud amin R obsahuje primární aminoskupiny, je možno elementární analýzou, rentgenovou difrakční analýzou a IČ spektroskopii dokázat, že halogenid kovu je navázán na jednu nebo několik těchto skupin -NH₂.

Jak již bylo uvedeno výše, jsou tyto nové komplexy vhodné jako přísady zpomalující hoření do thermoplastických polymerů.

Vlastním předmětem vynálezu jsou polymerní kompozice se samozhášecími vlastnostmi, obsahující shora uvedené komplexy, které se vyznačují tím, že obsahují

- a) 85 až 99,7 % hmotn. thermoplastického polymeru vybraného ze skupiny zahrnující krystalické olefinické polymery, jako například polypropylen, polypropylen modifikovaný kopolymerovaným ethylenem, směsí polypropylenů s až 20 % hmotnostními elastomerními kopolymerů ethylenů a propylenů obsahujících do 50 % hmotnostních ethylenů, elastomerní kopolymerů ethylenů a propylenů a polystyren (krystalický a vysoce rázuvzdorný),
- b) 0,3 až 15 % hmotn. komplexu nebo směsi komplexů shora uvedeného vzorce I a
- c) 0 až 1 % hmotn. iniciátoru volných radikálů.

Množství komponenty (b) se s výhodou pohybuje mezi 0,3 a 10 % hmotnostními, ještě výhodněji pak mezi 0,3 a 3 % s tím, že není-li přítomna složka (c), pak komponenta (b) je obsažena v množství nejméně 3 % hmotnostních.

S výhodou se používá komplex b), v němž aminem R je dikyandiamid, acetoguanamin, melamin nebo produkt cyklizace dikyandiamidu a kondenzace melaminu.

Jako příklady iniciátorů volných radikálů lze uvést 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan a 2,3-dimethyl-2,3-difenylhexan. Tyto iniciátory, pokud se používají, jsou přítomny v množství zhruba od 0,1 % do 1 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

Jako zdroj volných radikálů je možno v kompozicích podle vynálezu použít i organický peroxid, s výhodou v množství pohybujícím se mezi 0,05 a 0,1 dílu hmotnostního.

Komplex b), rozemletý na velikost částic jen několik málo μm, je rovněž vhodný pro zlepšení ohnivzdornosti vláken, přízí a obecně tkanin vyrobených z polypropylenů nebo jiných spřádacích thermoplastických polymerů.

Kompozice podle vynálezu je možno připravovat běžnými metodami, například smísením polymeru s přísadami v Banburyho míchačce při teplotě měknutí polymeru nebo při teplotě vyšší a pak vytlačováním směsi v extrudéru při nejvhodnější teplotě za vzniku granulátu.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Do jedolitrové skleněné baňky se předloží směs 450 g bromidu bismutitého a 90 g

dikyandiamidu.

Baňka se upevní do rotačního odpařovacího zařízení, zahřeje se na olejové lázni o teplotě 60 až 70 °C a při této teplotě se baňka otáčí tak dlouho, až se všechny pevné látky roztaví.

K dokončení reakce se pak teplota zvýší na 130 až 150 °C. Ukončení reakce se projeví tím, že obsah baňky opět ztuhne.

Po ztuhnutí obsahu baňky se produkt z baňky vyjme a rozemele se na jemný prášek.

Tento produkt, který odpovídá empirickému vzorci $C_2H_4N_4 \cdot BiBr_3$, je tvořen převážně komplexem 1 mol dikyandiamidu a 1 mol bromidu bismutitého a taje při teplotě vyšší než 300 °C. K dosažení stability vůči vlhkosti se produkt v turbomíchačce smísí s kyselinou stearovou v množství 5 % hmotnostních.

Při tomto míchání kyselina stearová v důsledku tření roztaje. Výsledný produkt se pak ochladí a vyjme se z míchačky.

Příklad 2

315 g chloridu bismutitého se za stejných podmínek jako v příkladu 1 nechá reagovat s 90 g dikyandiamidu.

Výsledný produkt má empirický vzorec $C_2H_4N_4 \cdot BiCl_3$ a je převážně tvořen komplexem 1 mol dikyandiamidu s 1 mol chloridu bismutitého.

Produkt taje při 280 °C.

Příklad 3

Za analogických podmínek jako v příkladu 1 se 360 g bromidu antimonitého nechá reagovat s 90 g dikyandiamidu.

Vzniklý produkt má empirický vzorec $C_2H_4N_4 \cdot SbBr_3$ a je tvořen převážně komplexem 1 mol dikyandiamidu a 1 mol bromidu antimonitého.

Produkt taje při 220 °C.

Příklad 4

Za analogických podmínek jako v příkladu 1 se 450 g bromidu bismutitého nechá reagovat se 130 g melaminu.

Vzniklý produkt má empirický vzorec $C_3H_6N_6 \cdot BiBr_3$ a je tvořen převážně komplexem 1 mol melaminu a 1 mol bromidu bismutitého.

Produkt taje při 290 °C.

Příklad 5

Do dvoulitrové tříhrdlé baňky, opatřené mechanickým míchadlem a zpětným chladičem a ponořené do olejové lázně zahřívané na 110 °C, se předloží 90 g dikyandiamidu, který se intenzivním mícháním v 1 litru xylenu udržuje v disperzi.

K shora uvedené disperzi se přikape roztok 450 g bromidu bismutitého ve 300 ml methanolu. Po skončení přidávání se zpětný chladič odstraní a alkohol se oddestiluje. Odparek se nechá zchladnout, vzniklý produkt se odfiltruje a vysuší se při teplotě 130 až 150 °C.

Výsledná sloučenina má empirický vzorec $C_2H_4N_4 \cdot BiBr_3$ a je tvořena převážně komplexem 1 mol dikyandiamidu a 1 mol bromidu bismutitého.

Z makroskopického hlediska je v tomto případě produktem jemný prášek s malými shlu-

ky, které lze snadno rozmělnit.

Příklad 6

Do dvoulitrové tříhrdlé baňky, opatřené mechanickým míchadlem a zpětným chladičem a ponořené do olejové lázně zahřívané na 110 °C, se předloží 250 g melaminu, který se intenzívním mícháním v 1 litru n-heptanu udržuje v disperzi. K této disperzi se přikape roztok 450 g bromidu bismutitého ve 300 ml acetonu.

Po skončení přidávání se zpětný chladič odstraní a aceton se oddestiluje. Odparek se nechá zchladnout, produkt se odfiltruje a v proudu dusíku se při teplotě 120 až 130 stupňů Celsia vysuší za nízkého tlaku.

Výsledný produkt má empirický vzorec $2C_3H_6N_6 \cdot BiBr_3$ a je tvořen převážně komplexem 1 mol melaminu a 1 mol bromidu bismutitého. Produkt taje při 290 °C.

Z makroskopického hlediska je v tomto případě produktem jemný prášek s malými shluky, které lze snadno rozmělnit.

Příklad 7

Produkt získaný postupem podle příkladu 6 se v pícce zahřívá na 300 °C po dobu potřebnou k úbytku hmotnosti o 10 %.

Výsledný produkt taje zhruba při 380 °C a při kvantitativní analýze vykazuje úbytek obsahu dusíku a vodíku.

Z kvantitativní analýzy, IČ spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že produkt má převážně amorfní strukturu a v jeho spektru jsou přítomny charakteristické absorpční pásy "melamu", "melemu" a "melonu".

Příklad 8

Za použití analogického postupu jako v příkladu 6 se 362 g bromidu antimonitého nechá reagovat se 125 g acetoguanaminu.

Produkt má empirický vzorec $C_4H_7N_5 \cdot SbBr_3$ a je převážně tvořen komplexem 1 mol acetoguanaminu s 1 mol bromidu antimonitého.

V následujících tabulkách 1 až 4 jsou uvedeny příklady polymerních kompozic se samozhášecími vlastnostmi, připravené za použití komplexů dikyandiamidu nebo melaminu, připravených podle příkladů 1 až 7, jako samozhášecích přísad.

Zmíněné kompozice se připravují shora popsáním způsobem, za použití extrudéru (Dolci) se šroubem o průměru 20 mm, s poměrem délka/průměr rovným 23 a s rychlostí otáčení šroubu 20 min^{-1} , pracujícího při teplotě 200 až 240 °C.

K hodnocení samozhášecích vlastností těchto kompozic se z granulátu na lisu (CARVER) vyrobí zkušební vzorky o tloušťce 3 mm. Lisování se provádí při teplotě odpovídající nejmenší teplotě měknutí polymeru, za tlaku 4,0 MPa po dobu 7 minut.

Stupeň odolnosti proti hoření se u těchto pokusných vzorků stanovuje za pomoci měření tzv. "kyslíkového indexu" ("Oxygen Index" - podle normy ASTM-D2863), který udává nejnižší procentický obsah kyslíku ve směsi s dusíkem, nutný k tomu, aby vzorek neustále hořel, jakož i za pomoci technických podmínek UL-94 (publikovaných Underwriters Laboratories - USA), sloužících k hodnocení stupně samozhášení plastických hmot. Podle těchto technických podmínek se testuje hoření svisle zavěšených vzorků (Vertical Burning Test), při němž se zjišťuje doba hoření vzorků a skutečnost, zda z nich odkapávají hořící částice. Na základě těchto zjištění se pak testované materiály klasifikují do tří skupin označovaných 94 V-0, 94 V-1 a 94 V-2. Podle této metody se ke spodnímu kon-

ci vzorku, který je zavěšen ve svislé poloze, přiblíží plamen a učiní se dva pokusy vzorek zapálit - každý z těchto pokusů v trvání 10 sekund.

Každý test se provádí se souborem 5 vzorků, přičemž jako další kritérium k rozlišení jednotlivých druhů vzorků se rovněž měří doba zhasnutí plamene po čtyřech po sobě následujících zapáleních téhož vzorku.

TABULKA 1

složky (% hmotnostní)

polypropylen (vločky)	vždy do 100 % hmotnostních											
dikyandiamid . BiBr ₃	0,1	0,3	0,5	1	2	-	-	-	-	-	-	-
dikyandiamid . BiCl ₃	-	-	-	-	-	4	10	-	-	-	-	-
dikyandiamid . SbBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	1	3	-	-	-
acetoguanamin . SbBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
melamin . BiBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
INTEROX CC DFB (VP-1700) x)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
IRGANOX 1010 (stabilizátor)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TPS (stabilizátor)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

vlastnosti produktů

kyslíkový index	26,5	30,5	31	31,8	32,4	25,5	27,5	26	27,5	29	29,5
UL-94 (3 mm)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	B	V-2	B	V-2	V-2	V-2
doby zhasnutí pro	12/15	6/4	2/3	1/1	1/1	-	7/5	-	25/15	3/1	2/1
4 po sobě následující- cí zapálení (s.)	13/14	4/3	2/3	2/1	1/1	-	8/3	-	10/12	2/3	2/2

Legenda:

x) 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan

B = vzorek hoří

V-2 = hoření se zastaví během 30 sekund, ze vzorku ukapávají hořící částičky

TABULKA 2

složky (% hmotnostní)									
polypropylen (vločky)	vždy do 100 % hmotnostních								
dikyandiamid . BiBr ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	3	5	10	
produkt z příkladu 7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
INTEROX CC DFB (VP-1700) x)	-	0,1	0,2	0,3	0,5	-	-	-	0,3
IRGANOX 1010 (stabilizátor)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TPS (stabilizátor)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
vlastnosti produktů									
kyslíkový index	20	27	31	32	33	24	27	29,2	30
UL-94 (3 mm)	B	V-2	V-2	V-2	V-2	B	V-2	V-2	V-2
dobu zhasnutí pro 4 po sobě následující zapálení (s.)	-	5/4	2/3	1/1	0,5/0,5	-	7/8	1/2	2/3
	-	5/3	2/3	1/1	1 / 0,5	-	5/9	1/2	3/1

Legenda:

x) 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan

B = vzorek hoří

V-2= hoření se zastaví během 30 sekund, ze vzorku ukapávají hořící částičky

TABULKA 3

složky (% hmotnostní)							
polystyren (krystalický)	100	99	85	-	-	-	-
polystyren (pelety)	-	-	85	-	-	-	-
Nylon 6	-	-	-	100	99	-	-
ABS ^{x)}	-	-	-	-	-	100	80
melamin . BiBr ₃	-	0,7	15	-	0,7	-	20
INTEROX CC DFB (VP-1700) ⁺	-	0,3	-	-	0,3	-	-
vlastnosti produktů							
kyslíkový index	18	24,5	26	20	23	18,8	24,5
UL-94 (3 mm)	B	V-2	V-0	B	V-2	B	V-0
dobu zhasnutí pro 4 po sobě následující zapálení (s.)	-	1/2	3/3	-	1/1	-	3/4
	-	2/1	2/4	-	2/1	-	2/3

Legenda:

+) 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan

x) 15 % butadienu, 25 % akrylonitrilu, 60 % styrenu

B = vzorek hoří

V-2 = hoření se zastaví během 30 sekund, ze vzorku ukapávají hořící částičky
 V-0 = hoření se zastaví během 5 sekund, ze vzorku ukapávají hořící částičky

TABULKA 4

složky (% hmotnostní)							
polypropylen (vločky)							
vždy do 100 % hmotnostních							
dikyandiamid . BiBr ₃	0,5	-	-	-	-	-	-
BiBr ₃	-	0,5	-	0,4	-	0,4	-
BiOBr	-	-	0,5	-	0,4	-	0,4
INTEROX CC DFB x)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
dikyandiamid	-	-	-	0,1	0,1	-	-
melamin	-	-	-	-	-	0,1	0,1
IRGANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TPS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
vlastnosti produktů							
kyslíkový index	32	21	20,5	24,8	23,8	24	23,5
UL-94 (3 mm)	V-2	B	B	B	B	B	B
doby zhasnutí pro 4 po sobě následující	1/1	-	-	-	-	-	-
zapálení (s.)	1/1	-	-	-	-	-	-

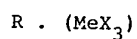
Legenda: x) 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan
 V-2 = hoření se zastaví během 30 sekund, ze vzorku ukapávají hořící částičky
 B = vzorek hoří

Ve shora uvedených tabulkách mají preparáty označované obchodními názvy následující složení:

IRGANOX 1010 = preparát vyráběný firmou CIBA-GEIGY a sestávající v podstatě z pentaerythryl-tetrakis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionátu)
 TPS = distearyl-thiodipropionát

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polymerní kompozice se samozhášecími vlastnostmi, vyznačující se tím, že sestává z
 - a) 85 až 99,7 % hmotnostních thermoplastického polymeru vybraného ze skupiny zahrnující krystalické polyolefiny, elastomerní kopolymery ethylenu a propylenu a polystyren, a
 - b) 0,3 až 15 % hmotnostních komplexu nebo směsi komplexů trihalogenidu bismutu nebo antimonu s aminy obecného vzorce I



(I),

ve kterém

- R představuje amin vybraný ze skupiny zahrnující dikyandiamid, acetoguanamin, melamin a sloučeninu obsahující 2 až 9 triazinových kruhů, buď nakondenzovaných nebo navzájem spojených nejméně jednou skupinou -NH-,
- Me znamená bismut nebo antimon a
- X představuje chlor nebo brom.

2. Polymerní kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako složku c) obsahuje až 1 % hmotnostní iniciátoru volných radikálů.

3. Polymerní kompozice podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že obsahuje složku b) v množství od 0,3 do 10 % hmotnostních.

4. Polymerní kompozice podle bodu 3, vyznačující se tím, že obsahuje složku b) v množství od 0,3 do 3 % hmotnostních a složku c) v množství od 0,05 do 0,1 % hmotnostního v případě, že je touto složkou organický peroxid, nebo v množství od 0,1 do 1 % hmotnostního v případě, že je tato složka různá od organického peroxidu.

5. Polymerní kompozice podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako krystalický polyolefin obsahuje polypropylen.