

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236901**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425946**

(22) Data zgłoszenia: **15.06.2018**

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej o zwiększonej ognioodporności**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.12.2019 BUP 26/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL

DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL

DAMIAN KOZICKI, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 236901 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej o zwiększonej ognioodporności z wykorzystaniem poli(chlorku winylu) jako środka obniżającego palność. Kompozycja żywicy epoksydowej wytwarzana sposobem według wynalazku ma zastosowanie w przemyśle budowlanym i konstrukcyjnym.

Żywica epoksydowa jest atrakcyjnym tworzywem chemoutwardzalnym o dobrych właściwościach mechanicznych, ale jej niewielka ognioodporność sprawia, że w celu poprawienia ognioodporności i stabilności termicznej konieczne jest wprowadzenie do matrycy polimerowej specyficznych modyfikatorów. Jednym z podstawowych wymogów stawianych materiałom przeznaczonym do zastosowania w przemyśle elektronicznym, budowlanym i motoryzacyjnym wymagana jest zwiększona ognioodporność. Zwiększenie ognioodporności żywic epoksydowych można uzyskać wprowadzając do osnowy polimerowej halogenowe lub bezhalogenowe środki zmniejszające palność. Powszechnie stosowaną grupą środków ograniczających palność żywic epoksydowych są związki zawierające fosfor, na przykład tlenki fosfiny, fosfoniany, fosforyny i fosforany oraz związki boru które mogą być niereaktywne lub reaktywne z matrycą epoksydową. Kolejną grupę stanowią różnego rodzaju modyfikowane lub niemodyfikowane wypełniacze mineralne, jak również melaminy i ich pochodne. Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z najczęściej przetwarzanych i produkowanych polimerów na świecie, co więcej, ze względu na chlor obecny w łańcuchu polimeru, charakteryzuje się on dobrą odpornością na płomień.

W stanie techniki nie ustalono rozwiązań dotyczących zastosowania sproszkowanego poli(chlorku winylu) jako samodzielnego środka zwiększającego ognioodporność kompozytów epoksydowych. W dostępnych opisach wynalazków przedstawiono kilka receptur jak również sposobów wytwarzania kompozycji epoksydowych modyfikowanych różnego typu związkami organicznymi lub nieorganicznymi. Wśród znanych rozwiązań opisujących kompozycje epoksydowe znajdziemy trwałą podczas przechowywania zawieszinę żywicy epoksydowej, składającą się z żywicy epoksydowej oraz z zawieszonego w niej polimeru typu rdzeń/powłoka (core/shell) jako środka zapewniającego odpowiednią lepkość (PL178737). Opisany wg wynalazku PL178737 polimer rdzeń/powłoka zawiera rdzeń wykonany z polibutadienu, mieszaniny polibutadien/polistyren, poliakrylanów i polimetakrylanów, poliestrów kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego albo ich kopolimerów lub terpolimerów. Kolejny opis patentowy PL186756 przedstawia tworzywo z żywicy epoksydowej i sposób wytwarzania tworzywa z żywicy epoksydowej. Według opisu wynalazku PL186756 tworzywo z żywicy epoksydowej zawierające oprócz żywicy inne komponenty takie jak wypełniacze, środki zmniejszające palność, środki antyadhezyjno-smarowe, pigmenty i utwardzacz w postaci pochodnych imidazolu. Autorzy wynalazku opisanego w PL220961 przedstawiają sposób wytwarzania trudnopalnej żywicy epoksydowej przez reakcję żywicy epoksydowej z fosfonianem, w którym reakcję żywicy epoksydowej z fosfonianem prowadzi się w obecności katalizatora w temperaturze 110–150°C. Opis patentowy PL219286 pokazuje natomiast sposób otrzymywania żywic epoksydowych o obniżonej palności, w którym pochodną alkiłową lub aryłową fosforanu glinu rozpuszcza się w alifatycznej poliaminie, a tak otrzymany roztwór, jako modyfikator, wprowadzany jest do małowiskotowej żywicy epoksydowej, z której odlewa się kształtki, a następnie utwardza w temperaturze pokojowej przez 20 h i w temperaturze podwyższonej 80–100°C przez 3 do 6 h. Sposób otrzymywania kompozycji małowiskotowej żywicy epoksydowej o obniżonej palności przedstawiony został w opisie patentowym PL225910, gdzie do małowiskotowej żywicy epoksydowej wprowadza się od 0,1 do 8% mas. bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą alkiloarylofosfoniową i homogenizuje, po czym do tak przygotowanej kompozycji dodaje się od 5 do 25% mas. pirofosforanu amonu i homogenizuje się z nią, następnie do tej mieszaniny dodaje się od 1 do 10% mas. dipentaerytritolu i poddaje homogenizacji podobnie jak dla dodatku pirofosforanu amonu, po czym otrzymaną kompozycję schładza się do temperatury pokojowej i dodaje do niej utwardzacz aminowy (trietylenotetraminę). Kompozycja ta przeznaczona jest do wytwarzania samogasnących kompozytów epoksydowych odpornych na działanie płomienia i zbrojonych włóknem szklanym, węglowym lub innym.

Autorzy rosyjskiego wynalazku opisanego w RU 2631881 przedstawili kompozycję na bazie poli(chlorku winylu) o obniżonej palności zawierającą ftalan dioktylu, stearynian wapnia, tróźasadowy siarczan ołowiu, żywicę epoksydową ED-20, difenylolopropan, fosforan trichloropropylowy i sadzę. Kompozyty, wykonane wg receptury w/w wynalazku, których głównym składnikiem jest emulsyjny

poli(chlorek winylu), charakteryzują się podwyższonymi właściwościami fizyczno-mechanicznymi, stabilnością termiczną i ognioodpornością. W opisie wynalazku JPH02185557 w celu poprawy odporności na skurcz, wytrzymałości mechanicznej i przyczepność kompozycji epoksydowej, ujawniono zastosowanie spiro ortowęglanu, w połączeniu ze środkiem utwardzającym, z włóknem wzmacniającym, nieorganicznym wypełniaczem (na przykład kaolinem), sproszkowanym polimerem (na przykład PVC) i proszkiem metali. W opisie patentowym CN106118574 przedstawiono sposób przygotowania szczeliwa (uszczelnacza) akumulatorowego na bazie dwóch komponentów A i B. Składnik A składa się z dioctanu dibutylocyny, poli(chloroku winylu) PVC, wodoronadtlenku tert-butylu i kauczuku chloroprenowego, kompozycja B składa się z żywicy epoksydowej, monomeru poliizocyjanianowego, kauczuku chloroprenowego, etyleno-tiomocznika, dietylo-polidimetylosiloksanu, środka przeciwpianotwórczego i parafiny. Gotowy produkt uzyskuje się po wymieszaniu składnika A i B. W opisie patentowym CN104292748 przedstawiono sposób przygotowania materiału typu SMC (ang. Sheet Moulding Compound) zawierającego w swoim składzie żywicę epoksydową, włókno szklane, odpadowy materiał PVC, odpadowy proszek ze stali szklanej, silanowy środek proadhezyjny, etanol, kulki szklane, stearynian wapnia, środek utwardzający, tlenek magnezu i pochłaniacz UV. Materiał ten wykazuje dobrą wytrzymałość mechaniczną, odporność na kurz, wodoodporność, odporność na ścieranie i udarność.

Ze względu na brak w dostępnej literaturze receptury jak również opisu metody wytwarzania niskokosztowej kompozycji epoksydowej o zwiększonej ognioodporności, w której jako środek obniżający palność stosuje się sproszkowany poli(chlorek winylu) bez udziału innych środków modyfikujących, podjęto badania w tym zakresie.

Otrzymana zgodnie z wynalazkiem kompozycja zastosowana do wytwarzania odlewów epoksydowych umożliwia wykonanie materiałów o zwiększonej odporności na płomień. Ponadto zaletą tych materiałów podczas palenia jest brak spadających kropeł uszkodzonego materiału oraz jego samoistne gaśnięcie.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej o zwiększonej ognioodporności z wykorzystaniem poli(chloroku winylu) jako środka obniżającego palność. Efekt obniżenia palności uzyskiwany jest poprzez wprowadzenie poli(chloroku winylu) do osnowy epoksydowej w postaci prześmiału, płatków bądź proszku o wielkości cząstek od 0,005 do 5 mm, w ilości od 5 do 80% masowych, korzystnie w postaci proszku w ilości co najmniej 20% masowych w stosunku do żywicy epoksydowej i miesza do uzyskania homogenicznej mieszaniny, a następnie dodaje się środek utwardzający i poddaje się procesowi utwardzania.

Korzystnym jest kiedy poli(chlorek winylu) wprowadza się do monomeru epoksydowego przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego z prędkością co najmniej 100 obr./min przy zdefiniowanym czasie mieszania. Tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania co najmniej przez 5 min, korzystnie 15 min w specjalnej komorze wyposażonej w pompę próżniową.

Korzystnym jest także kiedy dodany środek utwardzający, korzystnie utwardzacz aminowy miesza się przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością co najmniej 50 obr./min, korzystnie 300 obr./min przez co najmniej 3 min. Z tak wytworzonej kompozycji wykonuje się odlewy, które następnie utwardza się w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej, uzyskując materiały o obniżonej palności w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Efektywność obniżenia palności zmienia się wraz z ilością zastosowanego poli(chloroku winylu).

Korzystnym jest również kiedy wytworzoną kompozycję poddaje się procesowi utwardzania w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 h, a następnie w temperaturze podwyższonej, korzystnie powyżej 80°C, przez co najmniej 3 h.

Przedmiot wynalazku opisano w następujących przykładach:

Przykład 1

Poli(chlorek winylu) w postaci proszku wprowadza się do małowiskotowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 6 (na bazie bisfenolu A) w ilości 20% mas. w stosunku do żywicy przy użyciu wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego i miesza z prędkością 100 obr./min przez 3 min, następnie 1000 obr./min przez 10 min. Tak otrzymaną kompozycję poddaje się korzystnemu w skutkach procesowi odgazowania przez 15 min pod ciśnieniem 0,2 bara, następnie do mieszaniny dodaje się utwardzacz aminowy Z1 (trietylenotetraminę) w ilości 13 części wagowych na 100 części wagowych żywicy, mieszając całą zawartość z prędkością 300 obr./min przez 3 min. Z tak otrzymanej kompozycji wykonuje się odlewy epoksydowe w specjalnie przygotowanych formach teflonowych lub silikonowych i utwardza w temperaturze pokojowej w czasie 24 h oraz dotwardza w temperaturze 80°C w czasie 3 h.

Przykład 2

Poli(chlorek winylu) w postaci proszku wprowadza się do małowiskotowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 6 (na bazie bisfenolu A) w ilości 40% mas. w stosunku do żywicy przy użyciu wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego i miesza z prędkością 100 obr./min przez 3 min, następnie 1000 obr./min przez 10 min, tak otrzymaną kompozycję poddaje się korzystnemu w skutkach procesowi odgazowania przez czas 15 min pod ciśnieniem 0,2 bara. Następnie do mieszaniny dodaje się utwardzacz aminowy Z1 (trietylenotetraminę) w ilości 13 części wagowych na 100 części wagowych żywicy, mieszając całą zawartość z prędkością 300 obr./min przez 3 min. Z tak otrzymanej kompozycji wykonuje się odlewy epoksydowe w specjalnie przygotowanych formach teflonowych lub silikonowych i utwardza w temperaturze pokojowej w czasie 24 h oraz dotwardza w temperaturze 80°C w czasie 3 h.

Wytworzone w opisany w przykładach 1 i 2 sposób kompozyty epoksydowe poddano badaniom odporności na płomień metodą UL94HB w próbie poziomego palenia. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 1, w której umieszczono również właściwości niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

Opis próbek:

EP – żywica niemodyfikowana,

EP20PVC – kompozyty epoksydowe o zawartości 20% mas. PVC,

EP40PVC – kompozyty epoksydowe o zawartości 40% mas. PVC.

Tabela 1

Wyniki badań palności kompozytów epoksydowych modyfikowanych PVC,
V – liniowa szybkość palenia

Nazwa próbki	EP	EP20PVC	EP40PVC
V [mm/min]	23	gaśnie po upływie 30 s	gaśnie przed rozpoczęciem pomiaru
Klasyfikacja HB40	spełnia	spełnia	spełnia
Spadające krople	tak	nie	nie

Wprowadzenie do osnowy epoksydowej sproszkowanego poli(chloru winylu) w ilości co najmniej 20% mas. umożliwiło otrzymanie kompozytów epoksydowych o właściwościach samogasnących. Dla kompozytów zawierających 20 i 40% mas. PVC zaobserwowano zahamowanie rozprzestrzeniania się płomienia. Zaletą wytworzonych kompozytów był brak spadających kropli uszkodzonego materiału podczas procesu palenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej o zwiększonej ognioodporności, **znamienny tym**, że do osnowy epoksydowej wprowadza się poli(chlorek winylu) w postaci przemiału, płatków bądź proszku o wielkości cząstek od 0,005 do 5 mm, w ilości od 5 do 80% masowych, korzystnie w postaci proszku w ilości co najmniej 20% masowych w stosunku do żywicy epoksydowej i miesza do uzyskania homogenicznej mieszaniny, a następnie dodaje się środek utwardzający i utwardza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(chlorek winylu) wprowadza się do monomeru epoksydowego przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego z prędkością co najmniej 100 obr./min do maksymalnie 7000 obr./min, korzystnie 1000 obr./min przez czas co najmniej

- od 1 min do 20 min, korzystnie 10 min, następnie tak uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi odgazowania co najmniej przez 5 min, korzystnie przez 15 min w specjalnej komorze wyposażonej w pompę próżniową.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do mieszaniny żywicy epoksydowej z poli(chlorkiem winylu) dodaje się środek utwardzający, korzystnie utwardzacz aminowy a następnie miesza przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością co najmniej 50 obr./min, korzystnie 300 obr./min przez co najmniej 3 min, z tak wytworzonej kompozycji wykonuje się odlewy, które następnie utwardza się w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej.
 4. Sposób według zastrz. 1, 2 albo 3, **znamienny tym**, że wytworzoną kompozycję poddaje się procesowi utwardzania w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 h, a następnie w temperaturze podwyższonej, korzystnie powyżej 80°C, przez co najmniej 3 h.