



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 404

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 12 78
(21) PV 8370-78

(51) Int. Cl.³ C 08 K 3/16

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 01 04 83

(75)

Autor vynálezu VAŠTA MIROSLAV ing. a DITRYCH ZDENĚK JUDr. ing., PARDUBICE

(54) Způsob snížení hořlavosti akrylových polymerů

1

Vynález se týká nového způsobu snížení hořlavosti akrylových polymerů, zejména ve formě disperzí, dosahovaného přidávkou anorganických retardérů hoření na bázi halogenidů hliníku.

Ke snížení hořlavosti plastických hmot a kaučuku se obecně používají retardéry hoření, které představují velmi rozsáhlou a pestrá skupinu anorganických i organických sloučenin (M.Lewin, S.M.Atlas, E.M.Pearce: Flame-retardant polymeric materials. Plenum Corp., N.York 1975; J.W.Lyons: The chemistry and uses of fire retardants. Wiley, N.York 1970). Podle způsobu použití se dělí na reaktivní a nereaktivní retardéry. Reaktivní organické retardéry, např. vinylchlorid, vinylidenchlorid, 2,3-dibrompropyl(met)akrylát, tribromneopentyl(met)akrylát a 2,4,6-tribromfenylakrylát, se přidávají do výchozí reakční směsi při syntéze polymeru a stávají se jeho trvalou součástí. Technicky důležitější nereaktivní anorganické a organické retardéry, jako halogenované, organofosforové a borité sloučeniny, kysličník antimonitý, hydratovaný kysličník hlinitý, zásaditý uhlíčitý hořečnatý aj., se přidávají k makromolekulárním přírodním a syntetickým látkám dodatečně. Uvedené retardéry hoření za zvýšené teploty zabraňují přístupu vzdušného kyslíku, zvyšují karbonizaci na úkor vzniku těkavých hořlavých zplodin a přerušují exotermní oxidační reakce. Endotermickým rozkladem se také hořící makromolekulární látce odebírá teplo, kte-

ré je zapotřebí k její tepelné degradaci a oxidačním procesům. Retardéry musí být zdravotně nezávadné při vlastním použití i během hoření (A.H.Roberts: *Plastics Engineering* 34, 1978, č.2, str. 26-30).

Z nereaktivních retardérů patří v současné době trihydrát kysličníku hlinitého mezi technicky i ekonomicky nejvýznačnější aditiva snižující hořlavost plastomérů a elastomérů (P.V.Bonsignore, J.H.Manhart: 29th SPI Conference 1974; F.M.O'Connor: *Plastics Engineering* 32, 1976, č.2, str. 29-33). $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ se vyrábí z bauxitu ve velmi čisté formě a je levný. Působí nejen jako retardér, nýbrž je také výborným plnivem a sloučeninou potlačující tvorbu dýmu. Snížením obsahu vázané vody jeho účinnost však rychle klesá a kysličník hlinitý bezvodý pak již prakticky retardační účinek nemá.

K odstranění tohoto nedostatku přispívá následující vynález, jehož předmětem je způsob snížení hořlavosti akrylových polymerů, především ve formě disperzí, vhodných zejména k výrobě nátěrových hmot a průmyslových pomocných přípravků, jejich homogenizací s retardéry hoření. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se jako retardéry hoření použijí zásadité halogenidy hlinité nebo jejich směsi se známými retardéry hoření, zejména zásadité chloridy a/nebo bromidy hlinité, a to i hydratované či oligomerní.

Akrylové polymery modifikované způsobem podle tohoto vynálezu mají ve srovnání se známými akrylovými polymery se sníženou hořlavostí některé přednosti. Navrhované retardéry jsou levné a jejich výroba je technologicky jednoduchá. Ve srovnání s běžně používaným trihydrátem kysličníku hlinitého jsou retardéry podstatně účinnějšími. Během jejich hoření se uplatňuje zhasňací účinek jak vázané vody, tak i přítomného halogenu. S mnohými nehalogenovanými retardéry poskytují pak směsi, které mají z hlediska nehořlavosti modifikovaných polymerů synergické účinky.

Při snižování hořlavosti akrylových polymerů způsobem podle vynálezu se uplatňují zásadité halogenidy hlinité, jejichž syntéza je všeobecně známa (např. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 7.sv., 4.vydání, str.333-342, Verlag Chemie, Weinheim 1974; dále NSR pat.č. 2 309 610, 2 310 054, 2 310 073, 2 407 922 a US pat.č. 3 887 692). Obvykle spočívá v reakci kysličníku hlinitého či jeho hydrátů s kyselinou halogenvodíkovou (chlorovodíkovou, bromovodíkovou), anebo též s halogenidem hlinitým (AlCl_3 , AlBr_3). Zásadité halogenidy hlinité se získají též parciální hydrolyzou halogenidů nebo i rozpouštěním hliníku v halogenvodíkové kyselině. Podle zvolených reakčních podmínek vznikají zásadité halogenidy hlinité o proměnlivém obsahu halogenu, hydroxylových skupin, vázané vody a různé molekulové hmotnosti. Jejich složení lze schematicky znázornit vzorcem



kde $n = 1-2$, $x, y = 0,5-5$, $x + y = 3-6$, $\text{Hal} = \text{Cl}$ nebo Br , $m = 1-10$, $z = 0-12$. Mezi nejjednodušší zásadité halogenidy hlinité příkladně patří $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Br}$ a $\text{Al}_5(\text{OH})_{12}\text{Br}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tyto

sloučeniny dosud byly používány jako katalyzátory, flokulanty, různá aditiva v kosmetice, farmacii, textilním průmyslu apod. Podle tohoto vynálezu jsou přidávány jako retardéry hoření disperzních polymerů, a to buď samotné nebo ve směsi se známými retardéry. Z nich přicházejí v úvahu aditivní sloučeniny anorganické (trihydrát kysličníku hlinitého, kysličník antimonitý, uhličitán vápenatý, zinečnatý a hořečnatý, bromid amonný, fosforečnan amonný, boritan zinečnatý aj.) a organické (chlorované parafiny, trikresylfosfát, trioktyl fosfát, tris-2,3-dibrompropylfosfát, tris-2,3-dichlorpropylfosfát, tris-2-chloroethylfosfát apod.).

Způsob podle vynálezu je vhodný zejména ke snížení hořlavosti akrylových polymerů používaných ve formě vodných disperzí (latexů), a to polymerů termoplastických i termo-reaktivních. Tyto disperze se připravují běžnými technologickými postupy, tj. emulzní polymerací a kopolymerací akrylových sloučenin, zejména ze skupiny esterů kyseliny akrylové a metakrylové, zvláště pak jejich esterů, hydroxyesterů a jejich derivátů. Mezi ně patří především metyl(met)akrylát, etyl(met)akrylát, n-butyl(met)akrylát, isobutylmetakrylát, hexylmetakrylát, 2-ethylhexyl(met)akrylát, decylmetakrylát, stearylmetakrylát, cyklohexylmetakrylát, laurylakrylát, dále 2-hydroxyetyl(met)akrylát, 2-hydroxypropyl(met)akrylát, 2-metoxetyl(met)akrylát, 2-etoxetyl(met)akrylát, 2-butoxyetyl(met)akrylát, dimethylaminoetyl(met)akrylát a glycidyl(met)akrylát. Amidy kyseliny (met)akrylové jsou zastoupeny akrylamidem a metakrylamidem, jejich metylol- a alkoxy-metyl-deriváty, jako je např. N-methylol(met)akrylamid, N-metoxymetyl(met)akrylamid a N-butoxymetyl(met)akrylamid. Z nitrilů kyseliny (met)akrylové přichází v úvahu akrylonitril a metakrylonitril, z dalších (met)akrylových sloučenin etylenglykoldi(met)akrylát, 1,3- nebo 1,4-butandioldi(met)akrylát, 1,6-hexandioldi(met)akrylát aj. Ke kopolymeraci s těmito (met)akrylovými monomery, anebo mezi sebou navzájem, je též vhodný vinylacetát, vinylchlorid, styren, butadien a další nenasycené polymerace schopné sloučeniny. Polymerní latexy přicházejí převážně jako disperze vodné, případně i nevodné, o sušině v rozsahu cca 40 až 60 %. Jejich výroba je známa (např. čs. patent č. 145 658, čs. autorské osvědčení č. 158 024, 159 629, 162 472 a 169 278) a není předmětem tohoto vynálezu.

Při způsobu přípravy disperze polymeru se sníženou hořlavostí se podle tohoto vynálezu obecně postupuje takto: Do míchaného reaktoru či dispergátoru se předloží vodný roztok zahušťovadla (dispergačního činidla), ve kterém se intenzivním mícháním disperguje zásaditý halogenid hlinitý, případně spolu s jiným retardérem hoření. Vytvořená disperze se pak míchá s polymerní disperzí (latexem) a dokonale se homogenizuje při teplotě 20 až 50 °C. Zásaditý halogenid hlinitý se použije ve formě jemného prášku v množství 10 až 300 % hmot., počítáno na hmotu polymeru. Obsah retardéru se řídí jeho druhem, aplikací polymerní disperze a požadovaným stupněm nehořlavosti konečného výrobku. Jako zahušťovadla jsou vhodné roztoky éterů celulózy, alkalických solí kyseliny poly(met)akrylové aj. vysokomolekulárních látek. Vychází-li se z vysokoviskozních či samozahušťovacích polymerních disperzí, pak je možno v nich dispergovat retardéry přímo i bez přídatného zahušťovadla. Získají se tak polymerní disperze se sníženou hořlavostí, které jsou mechanicky stabilní, dobře skladovatelné a případně i mrazuvzdorné.

Polymerní disperze se sníženou hořlavostí se široce uplatňují ve výrobě nátěrových hmot, lepidel a průmyslových pomocných přípravků, např. ve stavebnictví (přířady do malty a betonů, penetrační nátěry zdíva, povrchové nátěry omítek), v papírenství (impregnace a nátěry papíru), v průmyslu kožedělném (povrchová úprava kůže, výroba syntetické kůže) a textilním (úprava a laminace textilií, výroba netkaných textilií a koberců).

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje. Tam uvedené díly a procenta jsou myšlena hmotnostní.

Příklad 1

Do 300 ml skleněné nádoby bylo předloženo vždy 60 dílů 5% vodného roztoku hydroxyethylcelulózy. K němu pak bylo za rychlého míchání při teplotě místnosti přidáno odděleně 40, 60 a 80 dílů, tj. 100, 150 a 200 %, vztaženo na hmotnost polymeru, práškovitého zásaditého chloridu a bromidu hlinitého (pokus č. 1 až 6). Zásaditý chlorid a bromid hlinitý byl připraven reakcí monohydrátu kysličníku hlinitého s kyselinou chlorovodíkovou, resp. bromovodíkovou (poměr 1 HCl, resp. 1 HBr : 4 Al, obsah chloru 9,0 %, obsah bromu 14,3 %). Pro srovnání bylo v zahušťovadle obdobně odděleně dispergováno 40, 60 a 80 dílů monohydrátu kysličníku hlinitého (pokus č. 7 až 9) a v jednom případě retardér nebyl použit (pokus č. 10). Do získaných disperzí retardérů bylo vždy vneseno 80 dílů 50% vodné disperze termoplastického kopolymeru vinylacetátu s 30 % butylakrylátu. Po důkladné homogenizaci byly produkty mechanicky stabilní a poskytovaly hladké lesklé filmy. Filmy o tloušťce 500-550 μ m byly získány postupem podle ISO-TC 61. Byly podrobeny zkoušce hořlavosti stanovením limitního kyslíkového čísla (LOI).

Výsledky měření jsou uvedeny v následující tabulce.

Pokus č.	Retardér		LOI (ČSN 64 0756)
	složení	%	
1	zásaditý chlorid	100	26,1
2	hlinitý	150	28,8
3		200	30,8
4	zásaditý bromid	100	30,3
5	hlinitý	150	33,3
6		200	37,8
7	monohydrát	100	23,7
8	kysličníku	150	24,5
9	hlinitého	200	26,3
10	bez retardéru	-	19,8

Příklad 2

Obdobným způsobem jako v předchozím příkladu bylo v 60 dílech 5% vodného roztoku hydroxyethylcelulózy dispergováno 20 dílů (50 % na hmotnost polymeru) tam uvedeného zásaditého bromidu hlinitého. K disperzi pak bylo přidáno 80 dílů 50% vodného latexu kopolymeru 60 % butylakrylátu, 30 % styrenu, 7 % metakrylamidu, 2 % N-butoxymethylakrylamidu a 1 % kyseliny akrylové. Z připravené disperze byly získány hladké filmy, u nichž hodnota limitního kyslíkového čísla činila 28,5.

Příklad 3

Bylo postupováno podle příkladu 1 s tím rozdílem, že ve vodném roztoku zahušťovadla bylo dispergováno 40 dílů (100 % na hmotnost polymeru) zásaditého chloridu hlinitého, 40 dílů (100 %) monohydrátu kysličníku hlinitého a 4 díly (10 %) kysličníku antimonitého. Získaná disperze retardérů byla pak homogenizována s 80 díly 50% vodného latexu polybutylmetakrylátu. Připravené filmy byly hladké, vláčné, a hodnota LOI činila 35,7.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob snížení hořlavosti akrylových polymerů, především ve formě disperzí, vhodných zejména k výrobě nátěrových hmot a průmyslových pomocných přípravků, jejich homogenizací s retardéry hoření, vyznačující se tím, že se jako retardéry hoření použijí zásadité halogenidy hlinité nebo jejich směsi se známými retardéry hoření.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použijí zásadité chloridy a/nebo bromidy hlinité, a to i hydratované či oligomerní.