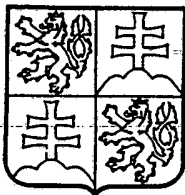


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU (12)

(21) 03202-91.C

(13) A3

(22) 22.10.91

(32) 23.10.90

(31) 90/21837

(33) IT

(40) 13.05.92

5(51) C 08 K 9/12,
13/02,
/(C-08-K-13/02,
3:16,
5:17)

(71) HIMONT INCORPORATED, New Castle County, Delaware, US

(72) Bertelli Guido, Ferrara, IT
Goberti Paolo, Ferrara, IT

(54) Koncentráty přísad omezujících hoření a způsob
jejich přípravy

(57) Koncentráty přísad, omezujících hoření, ve
formě neextrudovaných částic, které sestávají z
neextrudovaných částic olefinického polymeru s
porózitou alespoň 15 %, kdy na povrchu a v
pórech těchto částic je připraven reakční
produkt trichloridu nebo tribromidu vismutu nebo
antimonu nebo jejich směsi s jedním nebo více
aminy.

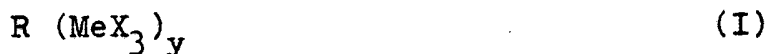
Koncentráty přísad omezujících hoření a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se zabývá neextrudovanými koncentráty přísad omezujících hoření, které mohou být použity při výrobě polymerů, zejména polyolefinů, a způsobem výroby těchto koncentrátů.

Dosavadní stav techniky

Příhláška Evropského patentu č. 273 458 se zabývá použitím (jako přísad omezujících hoření) komplexů halidů vizmutu nebo antimonu nebo obou, s aminy, které mají vzorec



kde

- R je amin vybraný ze skupiny, která obsahuje:
2-guanidin-benzimidazol, isophoron diamin, dikyandiamin, guanamin, melamin, piperazin, případně substituované alkylovou, arylovou nebo acylovou skupinou, a sloučeniny, které obsahují 2 až 9 triazinových kruhů, které jsou spolu kondenzovány nebo vázány spolu nejméně jednou -NH-skupinou,
- Me je vizmut nebo antimon
- X je chlor nebo brom
- y má hodnotu 0,3 až 4.

Podle uvedené přihlášky jsou přísady omezující hoření syntetizovány bez použití rozpouštědel pouze mícháním a zahříváním činidel, nebo zahříváním činidel v roztoku nebo v suspenzi. Vzniklý produkt je základní účinná látka, která může být případně potažena kyselinou stearovou.

Jsou známy postupy založené na polymeraci olefinů pro přípravu částic polymeru pravidelného, zejména kruhovitého, tvaru, které mají řízenou distribuci velikosti částic.

Vzhledem k jejich dobré tekutosti a absenci drobných částic, mohou být tyto částice použity přímo pro průmyslové zpracování polymerů a představují účinnou a ekonomickou alternativu použití extrudovaných pelet (vytlačovaných částic, granulátů).

Zveřejněná přihláška Evropského patentu č. EP-A-411 628 popisuje koncentráty jednoho a více aditivů, pigmentů nebo vsádek, které jsou získány z výše uvedených polymerů, a to bez využití extrudačního stupně.

Podle uvedené přihlášky se koncentráty připravují různými způsoby, které závisejí na fyzikálních vlastnostech látek, které se používají jako aditiva. Koncentráty mohou být připraveny s použitím tuhých aditiv v práškové formě, nebo jako kapaliny nebo taveniny, s výhodou s viskozitou menší než 10 Poise. Ve všech případech mohou být tyto koncentráty připraveny dávkováním nosného polymeru z jednoho nebo více aditivů do běžného míchacího zařízení, a to s příslušnou dobou zdržení.

Postupy přípravy přísad omezujících hoření, jako jsou uvedeny v přihlášce Evropského patentu 273 458, přinášejí problémy z hlediska druhu produktu, který má být získán, a tedy postupu, který je nutno použít.

Syntetizované přísady omezující hoření jsou buď tuhé látky s vysokým bodem tání nebo jsou pastovité konzistence. Zahříváním uvedené pastovité látky vzniká pevná látka s vysokým bodem tání, bez předchozího vzniku kyseliny.

Tyto aditivity proto mohou být rozptýleny na neextrudovaných polymerních částicích jako pevná látka (s použitím vhodného smáčedla) nebo v roztoku. Použití pevné látky má však nevýhodu v tom, že rozptýlení prášku přísady v polymerních částicích je méně homogenní, když jsou částice prášku větší.

V praxi by měly být částice přísady omezující hoření rozptýleny po povrchu částice.

Problémy mohou vznikat ve stupních zpracování koncentrátu, kdy je potřeba připravit přesnou směs, ve které je přísada homogenně rozptýlena v polymeru za účelem dosažení omezené hořlavosti materiálu.

Na druhé straně, použití roztoku uvedené přísady, s sebou přináší určité problémy s výběrem vhodného rozpouštědla, které musí být schopné rozpouštět přísadu bez ovlávnění jejího chemického složení, ale zároveň nesmí rozpouštět částice polymeru.

Použití rozpouštědla dále může snižovat kapacitu polymerních částic z hlediska množství přísady a vyžaduje další postupy oddělení a zpětného získání rozpouštědla.

Doposud příprava koncentrátů tedy probíhá nejméně ve dvou krocích, které jsou: syntéza přísady omezující hořlavost a její rozptýlení v částicích polymeru.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou neextrudované koncentráty přísad omezujících hoření, které se používají jako přísada do polymerů a kopolymerů olefinů, kdy přísada je dispergovaná na povrchu a uvnitř pórů jednotlivých částic polymeru, a které jsou připraveny s použitím postupu, kdy aditiv je připraven na místě a částice polymeru jsou použity jako nosič samotný.

Přesněji je podstatou vynálezu koncentrát přísad omezujících hoření ve formě neextrudovaných částic, které sestávají
A) z matrice neextrudovaných polymerních částic, s výhodou sférického tvaru, s porozitou, která, vyjádřena v procentech volného objemu z celkového objemu částice, je vyšší

nebo rovna 15 %; a

B) látky omezující hoření, která je reakčním produktem trichloridu nebo tribromidu vizmutu nebo antimonu nebo jejich směsí, a jednoho nebo více aminů vybraných ze skupiny, která zahrnuje 2-guanidin-benzimidazol, isophorondiamin, dikyandiamin, guanamin, melamin, piperazin, morfolin, piperidin, případně substituované alkylovou, arylovou nebo acylovou skupinou, močovinu a její alkyl nebo arylderiváty, mono-, di- nebo tri(polyoxyalkylen)aminy, polyalkylenaminy a sloučeniny s obsahem 2 až 9 triazinových kruhů, které jsou kondenzovány nebo vázány spolu nejméně jednou -NH-skupinou;

kdy látka (B) je připravena "na místě" a nanесena na povrchu matrice a uvnitř jejích pórů.

V závislosti na podmínkách přípravy může produkt (B) obsahovat jeden nebo více komplexů vzorce



kde R je sloučenina vybraná z aminů popsanych u (B);

Me je vizmut nebo antimon

X je chlor nebo brom

y je v rozmezí 0,2 až 4.

Další součástí vynálezu je postup přípravy tohoto koncentráту.

Tento postup je tvořen reakcí

a) trichloridu nebo tribromidu vizmutu nebo antimonu nebo jejich směsí, s

b) aminem nebo aminy, které odpovídají R ve vzorci (I), za přítomnosti neextrudovaných polymerních částic olefinického polymeru nebo kopolymeru, které mají porozitu, která, vyjádřena v procentech volného objemu celkového objemu částice, je vyšší nebo rovna 15 %, a za přítomnosti kapalného reakčního média.

Podle vynálezu spočívá výhoda v tom, že koncentrát při-

sad omezujících hoření má přísadu (látku B) rovnoměrně dispergovanou na polymerní matrici, což umožňuje homogenní rozptýlení přísady v následném stupni, při naředění do polymeru.

Postup, podle kterého je přísada podle vynálezu připravena, má jenom jeden stupeň, a to přípravu látky omezující hoření "na místě", což je jednoduché a ekonomické.

Neextrudované polymerní částice olefinického polymeru nebo kopolymeru, které mají porozitu, která, vyjádřena v procentech volného objemu celkového objemu částice, je vyšší nebo rovna 15 %, tedy látky, které jsou uvedeny jako matrice v bodě (A), jsou komerčně dostupné od firmy Himont, Itálie.

Zvláště vhodné pro přípravu koncentrátů, podle vynálezu, jsou sférické částice s porozitou od 15 % do 40 %, s výhodou 18 % až 29 %, nejlépe od 20 do 28 %.

Olefinické polymery, které tvoří částice polymeru, jsou s výhodou krystalické polypropyleny, které mají isotaktický index vyšší než 90, polyethylen a krystalické kopolymery propylenu s ethylenem a/nebo $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ olefin, kde R' je C_2-C_8 alkylový radikál, který obsahuje nejméně 85 % hm. propylenu. Obecně sféroidní částice výše uvedených polymerů mají povrch (B.E.T.) od 10 do 20 m^2/g a střední průměr od 50 do 7000 μm , kde póry mají z více jak 90 % vnitřní průměr větší než 1 μm .

Příklady látek R, které mají triazinové kruhy a jsou vhodné pro přípravu látky (B) jsou sloučeniny, které mohou být běžně získány pyrolýzou melaminu, a jsou známy jako "melam", "melem" a "melom", pro které jsou uváděny následující vzorce (II, III, IV, V) (viz "Proceedings of the Second European Symposium on Thermal Analysis", University of Abordeen, U.K., 1-4 září 1981, Editor David Dollimore).

Tyto sloučeniny mohou být získány zahříváním dikyan-

diamidu nebo triazinu na teploty od 100 do 300 °C nebo vyšší; tímto způsobem nastává cyklizace dikyandiamidových kruhů na triazinové kruhy, a/nebo polykondenzace triazinových kruhů do požadovaného stupně.

Jak bylo uvedeno dříve, koncentráty podle vynálezu se připravují reakcí směsi, která obsahuje příslušné množství jednoho nebo více aminů a trichlorid nebo tribromid antimonu nebo vizmutu nebo jejich směs, za přítomnosti polymerních částic v kapalném reakčním médiu. Jaka kapalně reakční médium může být s výhodou použita voda nebo polární organické rozpouštědlo, jako je aceton nebo methanol.

Halidy vizmutu nebo antimonu mohou být v kapalném reakčním médiu rozpuštěny předem.

Množství použitých aminů a halidů obecně závisí na složení požadovaného komplexu (tj. hodnotě y ve vzorci I).

Příprava se provádí obvykle při teplotě bodu varu použitého reakčního média, případně mírně nižší teplotě. Na konci reakčního stupně (B) se reakční kapalina oddělí z reakce, nejlépe tak, že se odpaří.

Podle doporučeného způsobu se kapalně reakční médium odstraňuje postupně během reakce, a to za normálního, nebo sníženého tlaku.

Při použití způsobu podle vynálezu je produkt, vzniklý reakcí mezi aminy a kovovými halidy, téměř úplně nanesen na polymerních částicích matrice a uvnitř pórů, bez limitujícího vlivu absorpce a kapacity nosiče. Proto mohou být získány koncentráty, které obsahují až 50 % přísady (B).

Pro účely podle vynálezu je nejnižší koncentrace přísady

(B) 5 % hmotnostních. Nejvhodnější koncentrace přísady je v rozmezí 20 až 30 % hmotnostních.

Podle nejvhodnějšího postupu jsou také tribromidy nebo trichloridy vizmutu nebo antimonu připraveny "na místě", a to reakcí směsi s obsahem jedné nebo více sloučenin vizmutu nebo antimonu s vodným roztokem chlorovodíkové nebo bromovodíkové kyseliny, s jedním nebo více aminy, za přítomnosti polymerních částic, které tvoří matrici. Jako sloučeniny vizmutu nebo antimonu se s výhodou používá $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ a Sb_2O_3 . Například může směs s obsahem $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, HBr ve vodném (cca 48 %) roztoku a dikyandiamidu reagovat spolu, v přítomnosti porézních polymerních částic.

Teplota při postupu podle vynálezu je taková, že voda se rychle odpařuje. Běžně se tedy pracuje při teplotě varu vody.

Obecně je možno použít přímo vodný roztok halovodíkové kyseliny v komerčně dodávaných koncentracích (30 až 50 %).

Koncentrát se v dalším stupni vysuší.

Gelkové množství reakční směsi, která je dodána k polymerní matrici (kromě halovodíkové kyseliny) za účelem tvorby látky (B), je obecně v rozmezí 3 % až 50 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti polymerních částic a reakční směsi. S výhodou je toto množství v rozmezí 10 % až 25 % hmotnostních.

Do koncentráту přísady omezující hoření mohou být přidány promotory volných radikálů (případně tak může být nahrazena část této přísady), a to za účelem požadovaného zlepšení zhášecích vlastností připravovaného produktu.

S výhodou, když koncentráty obsahují promotory volných radikálů, je látka (B) použita v množství od 5 do 15 % hmot-

nostních, a promotory volných radikálů jsou použity v množství 5 až 15 % hmotnostních.

Příklady promotorů volných radikálů jsou 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan a 2,3-dimethyl-2,3-difenylhexan. Ty mohou být použity v koncentrátu v množství od 5 do 15 % hmotnostních.

Jako zdroj volných radikálů mohou být použity také organické peroxidy. Ty mohou být použity v koncentrátu v množství od 3 do 9 % hmotnostních.

Všechny tyto uvedené sloučeniny mohou být přidány k neextrudovaným polymerním částicím před přípravou "na místě" přísady (B). S výhodou se přidávají ve vloženém stupni, po kterém se provádí sušení koncentrátu. Mohou se přidávat také další sloučeniny, jako jsou například stabilizátory, plniva a pigmenty.

Jako stabilizátory vůči světlu mohou být použity bráněné aminy, známé jako HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). Z nich jsou například firmou CIBA GEIGY prodávány stabilizátory pod názvem Tinuvin 770, Tinuvin 662 a Tinuvin 326, které mají tyto strukturní vzorce (VI, VII, VIII).

Dále bylo zjištěno, že stabilita vůči světlu se zlepšuje, jestliže se určitá část vizmutu nebo antimonu nahradí oxidy nebo anhydridy některých tranzitních kovů, jako jsou například Ti, W, Mo a V.

Tyto oxidy tranzitních kovů (nebo anhydridy) mohou být přidány k polymerní matrici před přípravou přísady (B) "Na místě", nebo přidány následně při stupni "ředění" koncentrátu do polymerů.

Množství uvedených oxidů nebo anhydridů, které mohou být použity pro náhradu stejného množství přísady (B), je obecně v rozmezí 5 až 15 % hmotnostních celkové hmotnosti koncentrátu.

Jak bylo uvedeno výše, koncentráty podle vynálezu mohou být běžně použity jako přísada do polymerů, zejména polyolefinů, za účelem získání produktů, které jsou odolné vůči hoření.

Proto mohou být koncentráty míchány do uvedených polymerů a to s použitím metod, které jsou běžně známé z výroby termoplastických polymerů.

Z tohoto důvodu koncentráty podle vynálezu umožňují připravit hotový produkt s optimální odolností vůči hoření, a to bez nevýhod, způsobených vmícháváním čistých přísad do polymerů, zejména bez použití zařízení na vmíchání přísad, která jsou energeticky náročná.

Příklady provedení vynálezu

Vlastnosti polymerů a koncentrátů, které jsou uváděny v příkladech, byly stanoveny následujícími metodami:

- | | |
|---------------------|---|
| - Isotaktický index | Hmotnostní procento polymeru nerozpustného v xylenu při laboratorní teplotě (25 °C) (v zásadě odpovídá % hm polymeru nerozpustného ve vroucím n-heptanu). |
| - MI Tavný index | ASTM D 1238, podmínky L |
| - Velikost povrchu | B.E.T. (přístroj C.Erba SORPTOMATIC 1800) |
| - Objemová hmotnost | DIN 53 194 |

Porozita, vyjádřená jako procento pórů, se určuje absorbcí rtuti za tlaku. Objem absorbované rtuti odpovídá objemu pórů. Pro stanovení byl použit CD3 (C.Erba) dilatometr s kalibrovanou kapilárou (průměr 3 mm) připojenou k zásobníku rtuti a vakuové pumpě (1×10^{-2} mBar). Zvážené množství vzorku (cca 0,5 g) bylo umístěno do dilatometru. Zařízení bylo pak evakuováno na dobu asi 10 min při tlaku nižším než 0,1 mm Hg. Potom byl dilatometr připojen k zásobníku rtuti a kov byl ponechán pomalu vtékat do kapiláry po značku 10 cm. Potom byl uzavřen ventil, připojující dilatometr k vakuové pumpě, a aparatura byla naplněna dusíkem pod tlakem $2,5 \text{ kg/cm}^2$. Tímto tlakem vstupuje rtuť do pórů, a čím vyšší je porozita materiálu, tím nižší je hladina rtuti.

Když se ustaví nová hladina rtuti v kapiláře, spočítá se objem pórů následujícím způsobem: $V = R^2 \pi \Delta H$, kde R je poloměr kapiláry v cm, ΔH je rozdíl v cm mezi výchozí a konečnou hladinou rtuťového sloupce.

Objem vzorku je stanoven

$$V_1 = \frac{P_1 - (P_2 - P)}{D}$$

kde P je hmotnost vzorku v gramech

P_1 je hmotnost dilatometru + rtuti v gramech

P_2 je hmotnost dilatometru + rtuti + vzorku v gramech

D je měrná hmotnost rtuti (při $25^\circ \text{C} = 13,546 \text{ g/ml}$).

Porozita v procentech je určena:

$$X = \frac{100 \cdot V}{V_1} \cdot$$

Příklady 1 - 7

Do 1 litrové čtyřhrdlé baňky, opatřené teflonovým míchadlem, dělicí nálevkou, připojením vakua, která byla pono-

řena do olejové lázně o teplotě 40 až 50 °C, bylo dáno 80 g porézního SPL 120 polypropylenu s MI přibližně 24g/10 min, isotaktickým indexem kolem 96 %, porozitou (jako vyjádřenou objem pórů) kolem 29 %, objemovou hmotností 0,340 kg/l, ve tvaru sférických částic středního průměru od 1000 do 2000 μm.

Potom byl přidán (viz tab. 1) zásaditý uhličitán vizmutu, vyráběný Pharmacie Centrale de France, a/nebo seskvioxid antimonu, prodáváný Associated Lead pod obchodní značkou Timonox, dále dikyandiamid vyrobený firmou SKW a bromovodíková kyselina v koncentraci 48,6 % vodného roztoku, vyráběná firmou Merk.

Lázeň byla zahřáta na 120 °C a směs byla míchána při sníženém tlaku (0,7 bar) po dobu 1 hodiny. Během této doby byla oddělena voda tak, že se za sníženého tlaku odpařila.

Po skončení této první fáze byla směs ochlazena na 90 °C, tlak byl upraven na atmosférický, bylo přidáno příslušné množství Interoxu CCDFB dimethyl-difenylbutanu, a směs byla ponechána pomalu chladnout, ale míchání stále pokračovalo.

Takto získaný koncentrát byl ve tvaru sférických částic, homogenně žluté barvy.

Tento koncentrát byl ředěn do olefinického polymeru, aby bylo možno stanovit jeho vlastnosti - omezení hořlavosti.

Příprava těchto vzorků byla prováděna smísením chladného polymeru Moplen FLF 20 (isotaktický polypropylen s MI = 12g/10 min a isotaktickým indexem cca 96 %) s 5 % hm. připraveného koncentrátu a potom zpracována v jednošroubovém lisu při 200 °C.

Takto vzniklé granule byly ztvarovány do desek o síle cca 3 mm a z nich byly vyříznuty vzorky pro stanovení odolnosti proti hoření.

Hodnota odolnosti proti hoření vzorků byla stanovena jednak měřením kyslíkového indexu (podle ASTM 2863), a také s použitím normy UL 94 (podle Underwriter Laboratories, USA).

Měření kyslíkového indexu znamená určení minimální koncentrace kyslíku (v % obj.) ve směsi kyslík-dusík, která umožní materiálu, který je zapálen plamenem hořícího butanu, aby hořel průběžně 3 minuty a/nebo uhořel v délce 50 mm vzorku.

Zkouška UL 94 se provádí u svisle umístěného vzorku, který má tloušťku určenou testovací metodou. Test spočívá v působení 3 mm vysokého zdroje, pod úhlem 45° , na vzorek. Od okamžiku oddálení zdroje od vzorku se sleduje doba do zhasnutí vzorku, a jestli dochází k odkapávání vzorku během hoření.

Na základě tohoto měření se materiály klasifikují následujícím způsobem:

- V-0 průměrný čas do zhasnutí plamene je menší nebo roven 5 s (5 testů, každý 2 zapálení)
- V-1 průměrný čas do zhasnutí plamene je menší nebo roven 25 s
- V-2 obdobně jako V-1, ale dochází k odkapávání roztaveného polymeru, který je schopen zapálit bavlněný smotek umístěný 5 mm pod vzorkem.

Pro každý vzorek se provádějí čtyři testy, časy do zhasnutí se vztahují ke každému zapálení.

Množství a druh sloučenin, použitých pro přípravu koncentrátů a vzorků jsou uvedeny v tabulce 1, spolu s výsledky odolnosti proti hoření.

Hmotnostní koncentrace přísady omezující hořlavost ve vzorcích příkladů 1-7 byla 0,5 %.

Tabulka 1

	1	2	3	4	5	6	7
Příklad	80	80	80	80	80	80	80
Příprava koncentráту							
SPL 120 polymer (g)	2,91	3,1	3,4	2,38	3,15	2,73	2,02
(BiO) ₂ CO ₃ (g)	-	-	-	0,91	0,45	0,67	1,15
Sb ₂ O ₃ (g)	4,31	4,60	5,00	2,94	2,89	2,92	2,99
Dikyandiamide (C ₂ H ₄ N ₄) (g)	10	10	10	10	10	10	10
Interox CCDFB (g)	3,80	3,00	2,20	3,80	3,70	3,71	3,84
HBr (g)							
Testy vzorků							
UL 94	V-2x4	V-2x4	V-2x4	V-2x4	V-2x4	V-2x4	V-2x4
Čas (sec.)	1/1/1/1	2/1/1/1	10/8/10/7	3/2/1/2	1/2/3/1	1/1/2/2	2/2/2/2
Kyslíkový index	30	27	26	30,2	30,2	29,5	30,7

Příklad 8

Do stejné nádoby jako byla použita v příkladech 1-7, ponořené do olejové lázně 45 až 50 °C, bylo nadávkováno 70 g stejného porézního sférického polypropylenu jako v příkladech 1-7.

Poté bylo přidáno 4,37 g zásaditého uhličitanu vizmutu (Pharmacie Centrale de France), 6,47 g dikyandiamidu (SKW) a 5,7 ml bromovodíkové kyseliny (Merk) o koncentraci 48,6 % vodného roztoku.

Postup byl proveden stejným způsobem, jako u příkladů 1-7; bylo přidáno 15 g Interoxu CCDFB.

Takto získaný koncentrát byl ve tvaru sférických částic, homogenně žluté barvy.

V tabulce 2 jsou uvedeny teoretické a analytické hodnoty hmotnostního obsahu bromu a vizmutu v koncentrátu, v závislosti na množství použitých chemikálií.

Jako teoretický obsah vizmutu nebo bromu je považovaná hodnota, kdyby veškerý Bi nebo Br byl během přípravy navázán na polymerní částice.

Analytická hodnota je procentický obsah vizmutu nebo bromu skutečně vázaný na částicích polymeru a experimentálně stanovený analytickými metodami.

Srovnávací příklad 1

Postup byl stejný jako v příkladu 8 s tím, že jako polymerní matrice byl použit polypropylen s isotaktickým indexem cca 96 % a MI 12g/10 min, ve tvaru sféroidních částic se středním průměrem 1500 μm až 2500 μm a porozitou 6,7 % vy-

jádrěnou jako procento volného objemu.

Tabulka 2 ukazuje teoretické a analytické hodnoty hmotnostního obsahu vizmutu a bromu v koncentrátu, stejně jako množství použitých chemikálií.

Srovnávací příklad 2

Postup byl stejný jako v příkladu 8 s tím, že jako polymerní matrice byl použit polypropylen s isotaktickým indexem cca 96 %, a MI 12g/10 min ve tvaru vloček o středním průměru 400 μ m až 800 μ m a porozitou 13,4 %.

Tabulka 2 ukazuje teoretické a analytické hodnoty hmotnostního obsahu vizmutu a bromu v koncentrátu, stejně jako množství použitých chemikálií.

Příklad	Tabulka 2		
	8	1.srovnávací	2.srovnávací
Sférický porézni PP (g)	70	-	-
Sférický PP (g)	-	70	-
Vločky (g)	-	-	70
(BiO) ₂ CO ₃ (g)	4,37	4,37	4,37
Dikyandiamide (g)	6,47	6,47	6,47
HBr (ml)	15,7	15,7	15,7
Interox CCDFB (g)	15	15	15
Teoretické % Bi	0,36	0,36	0,36
Analytické % Bi	0,33	0,20	0,19
Teoretické % Br	0,52	0,52	0,52
Analytické % Br	0,48	0,37	0,29

Z údajů v tabulce 2 a porovnáním rozdílů mezi teoretickým a analytickým obsahem vizmutu a bromu u každého příkladu a množství vztaženého k absorpční kapacitě polymerní matrice,

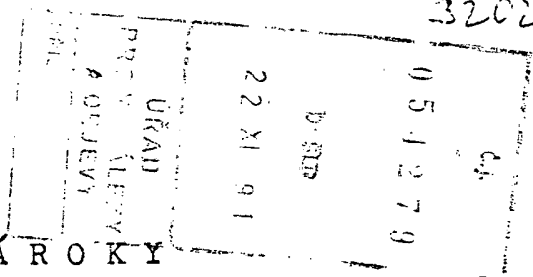
je možno pozorovat, že absorpční kapacita polymerní matrice vůči přísadě je ovlivňována hlavně povahou polymerní matrice.

Také je možno pozorovat, že v případě porézního sférického polypropylenu, je absorpční kapacita velmi vysoká a produkt, který vzniká jako výsledek reakce mezi aminy a kovovými halidy, je prakticky úplně uložen uvnitř a na povrchu polymerní matrice.

Průmyslová využitelnost

Koncentráty přísad omezujících hoření je možno použít pro přípravu olefinických polymerů s omezenou hořlavostí, kdy je usnadněno homogenní mísení přísady do výchozího polymeru.

P A T E N T O V É N Á R O K Y



1. Koncentráty přísad omezujících hoření ve formě neextrudovaných částic, které sestávají
 - A) z matrice neextrudovaných polymerních částic polymeru nebo kopolymeru olefinů s porozitou, která, vyjádřena v procentech volného objemu z celkového objemu částice, je vyšší nebo rovna 15 %; a
 - B) látky omezující hoření, která je reakčním produktem trichloridu nebo tribromidu vizmutu nebo antimonu, nebo jejich směsí, a jednoho nebo více aminů vybraných ze skupiny, která zahrnuje 2-guanidin-benzimidazol, isophoron diamin, dikyandiamin, guanamin, melamin, piperazin, morfolin, piperidin, případně substituované alkylovou, arylovou nebo acylovou skupinou, močovinu a její alkyl nebo arylderiváty, mono-, di- nebo tri (polyoxyalkylen)aminy, polyalkylenaminy a sloučeniny s obsahem 2 až 9 triazinových kruhů, které jsou kondenzovány nebo vázány spolu nejméně jednou -NH- skupinou; v y z n a č u j í c í s e t í m , že látka (B) je připravena "na místě" a nanесena na povrch matrice a uvnitř jejích pórů.
2. Koncentrát podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice matrice (A) jsou sféroidní částice s porozitou 15 % až 40 %.
3. Koncentrát podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že matrice (A) je tvořena polymerem na bázi krystalického polypropylenu, polyethylenu nebo krystalickými kopolymery propylenu s ethylenem a/nebo $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ olefinem, kde R' je $\text{C}_2 - \text{C}_8$ alkylový radikál, s obsahem alespoň 85 % hm. propylenu.
4. Koncentrát podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že produkt (B) obsahuje jeden nebo více komplexů

vzorci



kde

- R je sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující: 2-guanidin-benzimidazol, isophoron-diamin, dikyandiamin, guanamin, melamin, piperazin, morfolin, piperidin, případně substituované alkylovou, arylovou nebo acylovou skupinou, močovina a její alkyl- nebo arylderiváty, mono-, di- nebo tri(polyoxyalkylen)aminy, polyalkylenaminy a sloučeniny s obsahem 2 až 9 triazinových kruhů, které jsou kondenzovány nebo vázány spolu nejméně jednou -NH- skupinou;
- Me je vizmut nebo antimon;
- X je chlor nebo brom;
- y je v rozmezí 0,2 až 4.

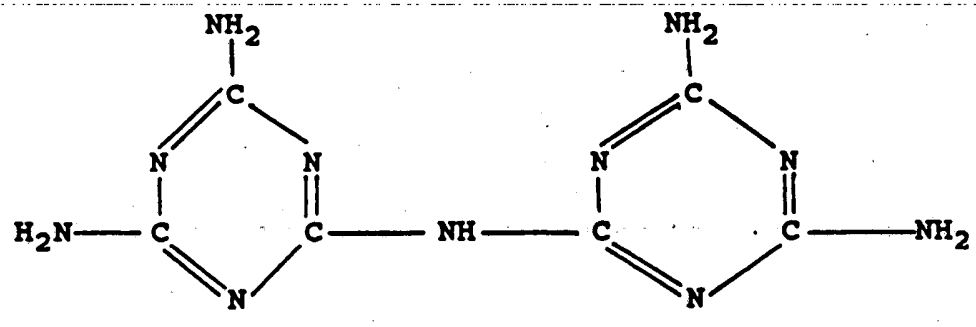
5. Koncentrát podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že MeX_3 je bromid vizmutitý a R je dikyandiamid, guanamin nebo melamin.
6. Způsob přípravy koncentráту podle bodu 1, tvořený reakcí:
 - a) trichloridu nebo tribromidu vizmutu nebo antimonu, nebo jejich směsi, s
 - b) aminem nebo aminy vybranými ze skupiny, která zahrnuje 2-guanidin-benzimidazol, isophorondiamin, dikyandiamid, guanamin, melamin, piperazin, morfolin, piperidin, případně substituované alkylovou, arylovou nebo acylovou skupinou, močovinu a její alkyl nebo arylderiváty, mono-, di- nebo tri(polyoxyalkylen)aminy, polyalkylenaminy a sloučeniny s obsahem 2 až 9 triazinových kruhů, které jsou kondenzovány nebo vázány spolu nejméně jednou -NH- skupinou;za přítomnosti neextrudovaných polymerních částic olefinického polymeru nebo kopolymeru, které mají porozitu, která, vyjádřena v procentech volného objemu celkového objemu částice, je vyšší nebo rovna 15 %, a za přítomnosti kapalného reakčního média.

7. Způsob podle bodu 6 tvořený reakcí: zásaditého karbonátu vizmutu a/nebo seskviooxidu antimonu, bromovodíku nebo chlorovodíku ve vodném roztoku, a aminu nebo aminů v přítomnosti neextrudovaných polymerních sféroidních částic s porozitou od 15 % do 40 %.
8. Způsob podle bodu 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že celkové množství reagentů dodaných do polymer-
ní matrice je v množství od 3 do 50 % hm. celkové hmot-
nosti koncentrátu.
9. Způsob podle bodu 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že celkové množství reagentů dodaných do polymer-
ní matrice je v rozmezí od 10 do 25 % hm. celkové hmot-
nosti koncentrátu.

PRIN
 4 OULEVA
 88
 ALEVA
 DRAD
 22 XI 91
 0550
 6 L 2 F 9
 72

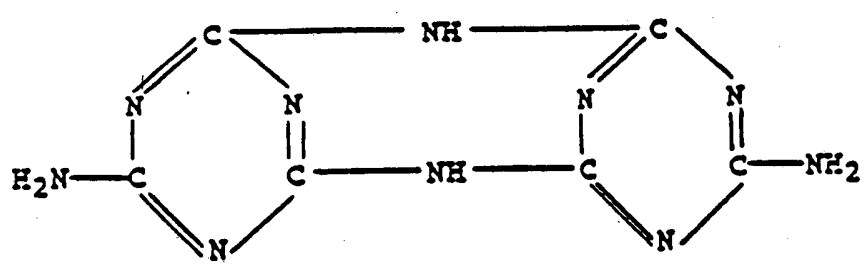
R (MeX₃)_y

(I)

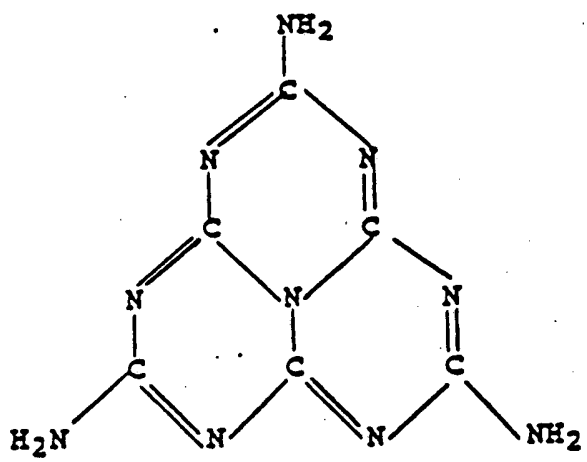


(II)

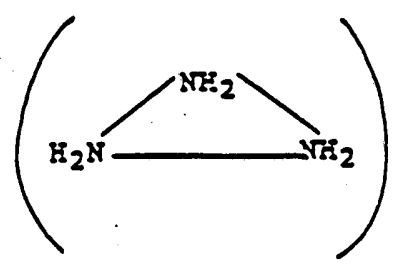
(melam)



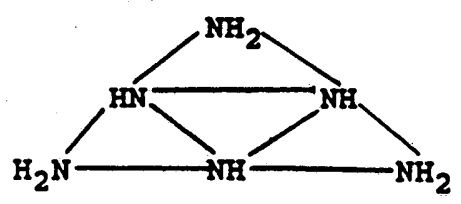
(III)



(melon)



(IV)



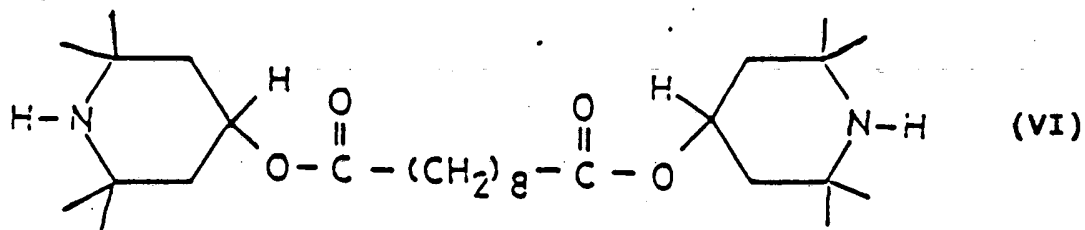
(V)

(melon)

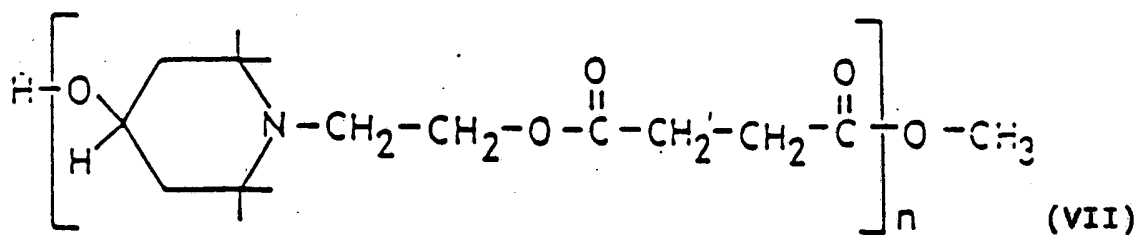
3202-91

URAD
PRAC. ADEJVI
22 XI 91
051979
FJ

TINUVIN 770



TINUVIN 622



n je v rozmezi od 2 do 20

TINUVIN 326

