

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004116133/04, 17.10.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.10.2002(30) Конвенционный приоритет:
25.10.2001 NL 1019234

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2005

(45) Опубликовано: 27.11.2006 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 4040276 A1, 25.06.1992. EP 0487974
A2, 03.06.1992. WO 93/06157 A1, 01.04.1993.
RU 20400533 C1, 25.07.1995. EP 0666259 A1,
09.08.1995.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
25.05.2004(86) Заявка РСТ:
EP 02/11646 (17.10.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 03/035736 (01.05.2003)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

КИРКЕЛС Ренир Хенрикус Мария (NL),
БЛЕЙМАН Филипп Вольфганг Поль Валере (BE),
САФСМА Стефан Хендрикус (NL),
МОКВЕЛД Йоханнес Корнелис Йосеф (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ ХОЛДИНГ ИНК.
(CH)

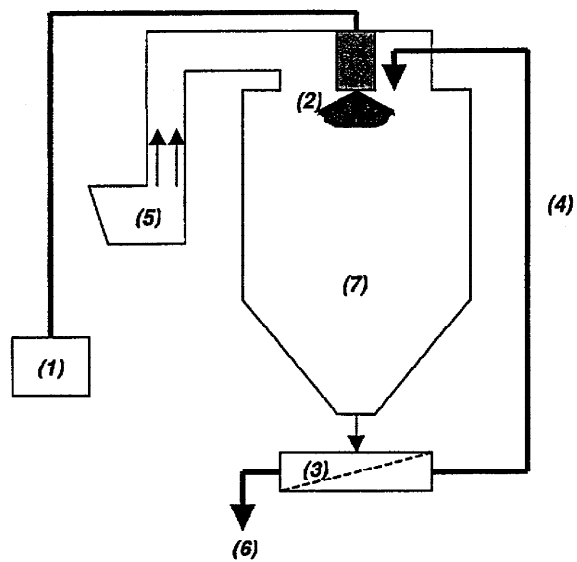
(54) СЫПУЧИЙ АГЛОМЕРИРОВАННЫЙ ЦИАНУРАТ МЕЛАМИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к сыпучему агломерированному цианурату меламина, который используют в полимерах в качестве антипирена. Описан агломерированный цианурат меламина, содержащий скопления частиц цианурата меламина со средним размером от 0,1 до 50 мкм, связанные друг с другом вспомогательным материалом, который выбирают из группы, включающей поливиниловый спирт,

поливинилпирролидон, поливинилкапролактam.

Содержание вспомогательного материала составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на общую массу агломерированного материала. Технический результат - способность частиц цианурата меламина не разрушаться при обращении с ним и хранении, а также обладать свойствами порошка с хорошей сыпучестью. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004116133/04, 17.10.2002

(24) Effective date for property rights: 17.10.2002

(30) Priority:
25.10.2001 NL 1019234

(43) Application published: 20.07.2005

(45) Date of publication: 27.11.2006 Bull. 33

(85) Commencement of national phase: 25.05.2004

(86) PCT application:
EP 02/11646 (17.10.2002)(87) PCT publication:
WO 03/035736 (01.05.2003)

Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11

(72) Inventor(s):

KIRKELS Renir Khenrikus Marija (NL),
BLEJMAN Filipp Vol'fgang Pol' Valere (BE),
SAFSMA Stefan Khendrikus (NL),
MOKVELD Jokhannes Kornelis Josef (NL)

(73) Proprietor(s):

TsIBA SPESHIALTI KEMIKEhLZ KhOLDING INK.
(CH)

(54) FRIABLE AGGLOMERATED MELAMINE CYANURATE

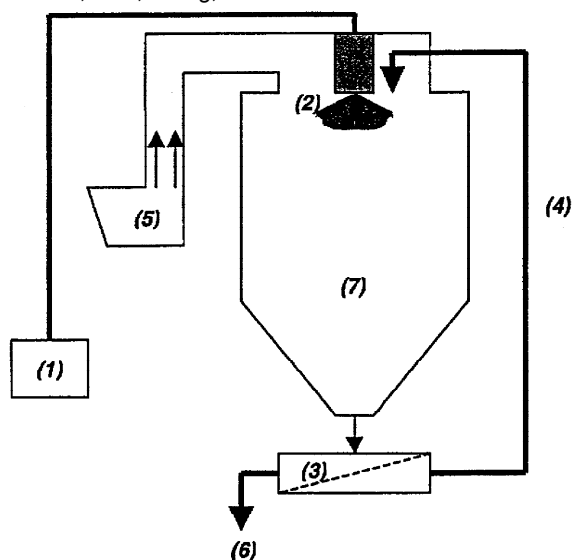
(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers.

SUBSTANCE: invention relates to friable agglomerated melamine cyanurate that is used in polymer as an antipyrene. Invention describes agglomerated melamine cyanurate comprising aggregate of melamine cyanurate particles with average size from 0.1 to 50 mcm that are bound between particles with accessory material chosen from group comprising polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyvinylcaprolactam. The content of accessory material is from 0.1 to 10 wt.-% as measured for the total mass of agglomerated material. Invention provides stability of melamine cyanurate against decomposition in handling and storage and shows good friability of powder.

EFFECT: improved and valuable properties of material.

3 cl, 2 tbl, 1 dwg, 3 ex



Настоящее изобретение относится к сыпучему агломерированному цианурату меламина, содержащему скопления частиц цианурата меламина со средним размером от 0,1 до 50 мкм, связанные друг с другом вспомогательным материалом, содержание которого составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на всю массу агломерата.

5 Изобретение относится, в частности, к цианурату меламина, который используют в полимерах в качестве антипирена. Для уменьшения воспламеняемости полимера очень важно, чтобы цианурат меламина был по возможности максимально равномерно распределен в полимере. Равномерное распределение цианурата меламина в полимере обеспечивается хорошей сыпучестью порошка или использованием так называемого
10 "свободно текущего" (обладающего хорошей сыпучестью) порошка и обязательным разделением добавляемого к полимеру агломерата цианурата меламина на мелкие частицы и образованием однородной дисперсии полимера и цианурата меламина.

Такой агломерированный цианурат меламина описан, в частности, в EP-A-0666259. Описанный в EP-A-0666259 агломерированный цианурат меламина состоит из связанных
15 между собой частицами оксида металла агломератов, средний размер которых не превышает 100 мкм. Благодаря сравнительно слабым связям такой агломерированный цианурат меламина можно равномерно распределить в полимере.

Под агломерированным циануратом меламина в контексте настоящего изобретения подразумевается частица цианурата меламина, состоящая из смеси скоплений (групп)
20 частиц цианурата меламина и/или основных частиц. Отдельные скопления частиц цианурата меламина в агломерированном цианурате меламина связаны между собой вспомогательным материалом. Вспомогательный материал выбирают таким образом, чтобы агломерированный цианурат меламина при его добавлении в полимер разделялся на отдельные группы (скопления) частиц цианурата меламина и/или основные частицы, и
25 цианурат меламина равномерно распределялся в полимере, а средний размер скоплений частиц не превышал 50 мкм.

Под скоплением или группой частиц цианурата меламина в контексте настоящего изобретения подразумевается частица цианурата меламина, состоящая из множества основных частиц. В группе частиц цианурата меламина обычно содержится небольшое
30 количество воды. Основные частицы связаны между собой в группе ионными связями. Размеры групп частиц цианурата меламина можно уменьшить только путем их механического измельчения. Добавление групп частиц цианурата меламина к полимеру, например к расплаву полимера, с использованием экструдера, не позволяет в достаточной степени уменьшить размер таких меламиновых групп. При среднем размере группы частиц
35 цианурата меламина, большем 50 мкм, практически невозможно получить однородную дисперсию цианурата меламина в соответствующем полимере.

Под основной частицей в контексте настоящего изобретения подразумевается кристалл цианурата меламина, сформировавшийся в результате химической реакции меламина с циануровой кислотой. Основная частица обычно имеет средний размер от 0,1 до 2 мкм.

40 Недостатком агломерированного цианурата меламина, описанного в EP-A-0666259, является его низкая устойчивость при хранении. Под устойчивостью при хранении в данном случае имеется в виду способность частиц цианурата меламина не разрушаться при обращении с ним и хранении до добавления к полимеру. Проблема, возникающая при разрушении частиц цианурата меламина, заключается в том, что разрушенные частицы
45 препятствуют равномерному дозированию добавляемого к полимеру цианурата меламина и его равномерному распределению в полимере. Разрушение частиц цианурата меламина происходит, например, во время их перемещения.

При разрушении агломерированного цианурата меламина происходит его измельчение и образование отдельных скоплений или групп частиц цианурата меламина и/или основных
50 частиц, наличие которых соответствует гранулометрическому составу агломерированного цианурата меламина. При этом еще больше увеличивается количество содержащихся в агломерированном цианурате меламина частиц, средний размер которых не превышает 50 мкм.

Кроме того, при разрушении агломерированного цианурата меламина одновременно происходит и его разделение на более крупные и более мелкие агломераты. Расширение гранулометрического состава агломерированного цианурата меламина и его разделение на более крупные и более мелкие агломераты оказывает отрицательное влияние на сыпучесть агломерированного цианурата меламина, который, как уже было отмечено выше, должен обладать свойствами порошка с хорошей сыпучестью.

В основу настоящего изобретения была положена задача получить агломерированный цианурат меламина, лишенный перечисленных выше недостатков.

Настоящее изобретение относится к сыпучему агломерированному цианурату меламина, содержащему скопления частиц цианурата меламина со средним размером группы от 0,1 до 50 мкм, связанные друг с другом вспомогательным материалом, содержание которого составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на всю массу агломерата, отличающемуся тем, что вспомогательный материал представляет собой органический вспомогательный материал с температурой плавления или размягчения более 40°C.

Использование предлагаемого в изобретении цианурата меламина позволяет получить агломерированный цианурат меламина, обладающий высокой устойчивостью при хранении. Устойчивость при хранении можно определять различными методами. Согласно настоящему изобретению устойчивость цианурата меламина при хранении определяют описанным ниже методом, основанным на механическом воздействии (истирании) материала стальными шариками. Предлагаемый в изобретении агломерированный цианурат меламина обладает высокой устойчивостью при хранении и во время хранения практически не разрушается и не разделяется на сравнительно небольшие, образовавшиеся в результате разрушения агломераты и оставшиеся целыми агломераты и поэтому при добавлении к полимеру более равномерно распределяется в нем.

Преимущество предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина состоит также в том, что при обращении с ним и во время хранения он не теряет свой хорошей сыпучести. Хорошая сыпучесть предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина позволяет с высокой точностью контролировать постоянную дозировку добавляемого к полимеру цианурата меламина. Высокая точность и постоянство дозирования цианурата меламина обеспечивают в свою очередь его равномерное распределение в полимере.

Непостоянное и неконтролируемое дозирование цианурата меламина приводит к увеличению неравномерности (разбросу) концентрации содержащегося в полимере цианурата меламина. Разная концентрация цианурата меламина в полимере возникает из-за неоднородности состава обрабатываемой порции материала. Непостоянное и неконтролируемое дозирование цианурата меламина нарушает постоянство технологического процесса, например процесса компаундирования. Для выравнивания концентрации приходится увеличивать количество цианурата меламина, добавляемого к полимеру. При неконтролируемом дозировании в некоторых порциях обрабатываемого материала содержание цианурата меламина в полимере может оказаться недостаточным для необходимого уменьшения его воспламеняемости. Поэтому во избежание уменьшения содержания цианурата меламина в полимере несмотря на колебания концентрации цианурата меламина ниже критически допустимого уровня к полимеру приходится добавлять избыточное количество агломерированного цианурата меламина.

Постоянная концентрации в полимере предлагаемого в изобретении цианурата меламина позволяет обеспечить не только постоянство состава каждой отдельной порции обрабатываемого полимера, но и равенство концентраций цианурата меламина во всех порциях обрабатываемого полимера. Тем самым исключается необходимость в каком-либо регулировании оборудования, например пресса для литья под давлением, при обработке на нем разных порций полимера.

Сыпучесть предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина, определенная описанным ниже методом, не превышает 5-ти единиц по шкале Клейна, а в

предпочтительном варианте изобретения равна 3-м единицам по этой шкале или меньше этой величины. В наиболее предпочтительном варианте сыпучесть агломерированного цианурата меламина, полученного предлагаемым в изобретении способом, не должна превышать 2 единицы по шкале Клейна, поскольку при таком значении сыпучести оптимально дозировать добавляемый к полимеру цианурат меламина можно практически в любых условиях. При классификации сыпучести по шкале Клейна свободно текущим (обладающим хорошей сыпучестью) агломератом является агломерат, сыпучесть которого не превышает 5 единиц.

Органический вспомогательный материал связывает находящиеся в агломерате скопления частиц цианурата меламина друг с другом. При этом, однако, связи, которыми органический вспомогательный материал связывает между собой отдельные группы частиц и/или основные частицы, не должны быть настолько сильными, чтобы в дальнейшем агломерированный цианурат меламина не мог диспергироваться в полимере. Из этого следует, что требования, которым должен отвечать органический вспомогательный материал, могут быть различными и зависят от вида или условий технологического процесса, в которых агломерированный цианурат меламина добавляют к полимеру. При добавлении цианурата меламина к расплаву полимера выбор органического вспомогательного материала определяется его температурой плавления или температурой размягчения. При этом температура плавления или температура размягчения органического вспомогательного материала должна быть ниже температуры плавления полимера, к которому добавляют агломерированный цианурат меламина, соответственно ниже рабочей температуры, при которой цианурат меламина добавляют к полимеру.

В тех случаях, когда агломерированный цианурат меламина добавляют в жидкий полимер, в раствор или в дисперсию полимера, например при приготовлении жидкости для нанесения покрытия, вспомогательный материал выбирают с учетом его растворимости в жидком полимере, растворе или дисперсии полимера.

Кроме того, температура плавления или температура размягчения органического вспомогательного материала должна быть достаточно высокой для того, чтобы органическое вещество не размягчалось во время хранения, например в теплом складском помещении. Размягчение органического вспомогательного материала может привести к прилипанию друг к другу отдельных агломератов цианурата меламина. Поэтому температура плавления или температура размягчения органического вспомогательного материала должна составлять более 40°C, предпочтительно более 60°C, наиболее предпочтительно более 80°C, особенно при хранении полимера в районах с тропическим климатом.

В качестве органического вспомогательного материала можно использовать различные органические соединения, полимеры и сополимеры на основе винилпирролидона, винилацетата и винилкапролактама или их смеси. Кроме того, в качестве органического вспомогательного материала можно также использовать полимеры или сополимеры на основе эпоксидов, уретанов, акрилатов, сложных эфиров, амидов, стеаратов, олефинов, производных целлюлозы или их смесей. При получении агломерированного цианурата меламина из водной суспензии предпочтительно использовать водорастворимые органические вспомогательные материалы, которые можно легко добавлять к суспензии.

Содержащий водорастворимый органический вспомогательный материал агломерированный цианурат меламина легко диспергируется при его добавлении к содержащему воду жидкому полимеру, раствору или дисперсии полимера. Поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и поливинилкапролактамы просты в обращении и могут широко использоваться в самых разных случаях благодаря своей хорошей растворимости в воде.

Количество органического вспомогательного материала должно составлять от 0,1 до 10 мас. % в пересчете на общую массу агломерированного цианурата меламина. При очень высоких требованиях, предъявляемых к цианурату меламина в части ограничения воспламеняемости полимера, количество добавляемого к нему органического

вспомогательного материала должно составлять предпочтительно от 0,1 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 3 мас.%, в пересчете на общую массу агломерированного цианурата меламина.

Группы или скопления частиц предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина имеют средний размер от 0,1 до 50 мкм. Предпочтительно использовать агломерированный цианурат меламина, группы частиц которого имеют средний размер от 0,1 до 10 мкм, наиболее предпочтительно от 0,1 до 5 мкм, поскольку такой агломерированный цианурат меламина можно использовать и при обычной обработке полимера, в частности при литье под давлением, и при его переработке в тонкие продукты, такие как волокна, пленки и покрытия.

При изготовлении различной продукции на основе полимеров, содержащих цианурат меламина, важным показателем качества продукции является ее внешний вид. Максимальный размер наиболее крупных скоплений частиц цианурата меламина, чтобы в готовом изделии они оставались невидимыми, не должен превышать 70 мкм.

Под средним размером в данном случае имеется в виду средняя величина между наибольшим и наименьшим размером для всего количества агломератов, из которых состоит агломерированный цианурат меламина. Этот средний размер обозначают как " d_{50} ". Предлагаемые в изобретении агломераты цианурата меламина имеют по существу круглую форму.

Агломерированный цианурат меламина может иметь любую объемную плотность, предпочтительно в пределах от 400 до 1500 кг/м³. При такой объемной плотности агломерированный цианурат меламина обладает хорошей сыпучестью и хорошо дозируется при его добавлении в расплав полимера. Кроме того, при такой объемной плотности порошок агломерированного цианурата меламина можно расфасовывать в более мелкие упаковки, чем порошок с меньшей объемной плотностью. В наиболее предпочтительном варианте осуществления изобретения объемная плотность агломерированного цианурата меламина составляет от 400 до 700 кг/м³, что позволяет легко перемешивать его с другими полимерными добавками. Кроме того, при такой объемной плотности порошок агломерированного цианурата меламина можно расфасовывать в широко используемые на рынке стандартные упаковки.

В принципе средний размер агломератов предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина по существу не ограничен какой-либо величиной. Однако предпочтительно средний диаметр агломератов должен быть больше 150 мкм, поскольку при меньшем среднем диаметре агломератов возникают проблемы, связанные с образованием пыли. При этом обычно средний диаметр агломератов не превышает 5000 мкм. При слишком большом диаметре агломератов возникают проблемы, связанные с прохождением агломерированного цианурата меламина через отверстия устройств, предназначенных для дозирования цианурата меламина или переработки полимера. В соответствии с этим более предпочтительно, чтобы средний размер агломератов цианурата меламина лежал в пределах от 200 до 3000 мкм. Наиболее предпочтительными являются агломераты цианурата меламина со средним размером от 250 до 1500 мкм, поскольку при таких размерах агломератов цианурат меламина можно использовать в самых разных технологических процессах, связанных с обработкой полимеров, например при обработке расплавов, и добавлять его к жидкому полимеру, к раствору или дисперсии полимера, например при нанесении покрытий.

Предпочтительно в предлагаемом в изобретении агломерированном цианурате меламина должно содержаться менее 20 мас.% в пересчете на общую массу агломератов агломерированных частиц, средний размер которых не превышает 50 мкм. Более предпочтительно, чтобы это количество не превышало 10 мас.% или даже 5 мас.%. При использовании агломерированного цианурата меламина, в котором содержится более 20 мас.% частиц с размером менее 50 мкм, возникают проблемы, связанные с образованием пыли при обращении с ним или при его дозировании в расплав полимера. Кроме того, увеличение содержания в агломерированном цианурате меламина частиц, средний размер

которых составляет менее 50 мкм, свыше 20 мас.% отрицательно сказывается на сыпучести порошка.

Было установлено, что перечисленными выше преимуществами обладает не только агломерированный цианурат меламина, но и другие агломерированные антипиреновые соединения, в том числе соединения, содержащие и не содержащие галогены. При этом, однако, предпочтительны не содержащие галогенов антипиреновые соединения, включая триазиновые соединения, такие как меламин, аммелин и/или аммелид, высшие продукты их конденсации, такие как мелем и/или мелам, производные меламина, такие как фосфат меламина, ацетат меламина, пиродифосфат меламина, полидифосфат меламина и/или меламинаммонийполидифосфат, соединения металлов, такие как гидроксид алюминия, гидроксид магния, триоксид сурьмы, Sb_2O_5 , оксид цинка, антимонат натрия, станнат цинка и/или борат цинка с молекулами кристаллизационной воды или без них, которые могут обладать теми же преимуществами, что и описанный выше агломерированный цианурат меламина. Ингибирующие горение полимера агломераты таких соединений представляют собой сыпучие агломераты, содержащие скопления частиц ингибирующего горения соединения со средним размером группы от 0,1 до 50 мкм, связанные между собой вспомогательным материалом, содержание которого составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на общую массу агломерата и который представляет собой органический вспомогательный материал с температурой плавления или температурой размягчения более 40°C.

Упомянутые выше ингибирующие горение агломераты предпочтительно состоят из скоплений частиц соответствующего соединения со средним размером группы от 0,1 до 25 мкм. В ингибирующем горение агломерате предпочтительно содержится пиродифосфат меламина, полидифосфат меламина, меламинаммоний полидифосфат и/или гидроксид алюминия.

Частицы цианурата меламина с размерами от 100 до 2000 мкм упоминаются также в JP-A-7-149739, где они названы гранулами. Описанные в этой публикации гранулы состоят из частиц размером от 0,1 до 1 мкм, плотно спрессованных друг с другом и связанных между собой водой. Связанные между собой ионными связями частицы фактически невозможно диспергировать в расплаве. В соответствии с определением, приведенным в самом начале упомянутого документа, гранулы представляют собой группы или скопления частиц, размеры которых составляют от 100 до 2000 мкм. Однако в этом документе нет никаких упоминаний об агломератах, состоящих из групп частиц, связанных друг с другом вспомогательным материалом. Вода, которая образует ионные связи, не относится к вспомогательным материалам, которые предлагается использовать при получении агломерированного цианурата меламина предлагаемым в настоящем изобретении способом. Ионные связи, которыми в гранулах связаны друг с другом группы или скопления частиц цианурата меламина, существенно затрудняют его диспергируемость.

Цианурат меламина в комбинации с поливинилпирролидоном упомянут также в заявке JP-A-5-3107167. В описанном в этой заявке способе поливинилпирролидон добавляют к меламину и циануровой кислоте с получением скоплений или групп частиц с размерами от 30 до 120 мкм. Однако никаких упоминаний об агломератах, состоящих из диспергируемых групп частиц, в этом документе не содержится. Кроме того, в описанном в этом документе материале содержится много мелких частиц, размеры которых не превышают 50 мкм.

Настоящее изобретение относится также к способу получения сыпучего агломерированного цианурата меламина, состоящего из скоплений или групп частиц цианурата меламина, связанных друг с другом вспомогательным материалом.

Подобный способ упомянут в заявке EP-A-0666259, согласно которой во время получения цианурата меламина из водной суспензии меламина и циануровой кислоты к ней добавляют неорганический вспомогательный материал. После образования цианурата меламина суспензию распыляют и сушат. При распылительной сушке и испарении содержащейся в суспензии воды образуются агломераты цианурата меламина.

Полученные агломераты цианурата меламина связаны между собой только слабыми связями. Недостатком полученного этим способом агломерированного цианурата меламина является его низкая устойчивость при хранении.

5 С учетом этого еще одна задача настоящего изобретения состояла в разработке способа, не имеющего упомянутого выше недостатка. Эта задача решается путем обработки суспензии во время распылительной сушки частью агломерированного цианурата меламина, полученного ранее при распылительной сушке суспензии, содержащей скопления или группы частиц цианурата меламина и вспомогательный материал, в качестве которого используют органический вспомогательный материал с 10 температурой плавления или температурой размягчения более 40°C. Полученный таким способом агломерированный цианурат меламина обладает хорошей устойчивостью при хранении.

Еще одним преимуществом предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина является его сравнительно небольшое пыление. Пыление (склонность к 15 образованию пыли) можно определять различными методами. В настоящем изобретении пыление агломерированного цианурата меламина определяли рассмотренным ниже методом Хойбаха (Heubach). Кроме того, свидетельством наличия пыли в агломерированном материале является и большое количество содержащихся в нем частиц, размеры которых не превышают 50 мкм.

20 Суспензия, используемая при получении предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина, состоит из скоплений или групп частиц цианурата меламина, растворителя или диспергатора и органического вспомогательного материала. При приготовлении такой суспензии можно использовать различные растворители, включая воду и спирты. По технологическим и экологическим соображениям в качестве 25 растворителя предпочтительно использовать воду.

Для измельчения скоплений частиц цианурата меламина до необходимого размера обычно используют обычную мельницу. Измельчение в шаровой мельнице позволяет существенно уменьшить размеры групп частиц цианурата меламина и довести их до 0,1 мкм.

30 В другом варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа получения агломерированного цианурата меламина при образовании агломератов к суспензии добавляют другие функциональные вещества. К таким функциональным веществам относятся, в частности, другое ингибирующее горение соединение, синергист, антиадгезив, стабилизатор и/или краситель.

35 Таким способом можно получить сыпучий состав, в котором содержатся несколько функциональных веществ, включая другое ингибирующее горение соединение, синергист, антиадгезив, стабилизатор и/или краситель. Преимущество такого способа получения предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина состоит не только в возможности необходимого распределения в полимере различных функциональных 40 веществ, но и снижение массового расхода, который необходимо контролировать при приготовлении композиции на основе полимера.

Настоящее изобретение относится также к композиции на основе полимера, в которой содержится цианурат меламина. Такая композиция описана в заявке EP-A-0666259.

Однако описанная в этой заявке композиция обладает определенным недостатком, 45 который заключается в сравнительно большом разбросе концентрации содержащегося в полимере цианурата меламина.

С учетом этого еще одна задача настоящего изобретения состояла в получении композиции на основе полимера, не имеющей указанного выше недостатка. Эта задача решается за счет использования при приготовлении композиции на основе полимера 50 предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина. Использование предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина полностью или существенно устраняет колебания и выравнивает концентрацию цианурата меламина в полученной на основе полимера композиции.

Другим преимуществом предлагаемой в изобретении содержащей агломерированный цианурат меламина композиции на основе полимера является возможность использования в ней цианурата меламина в низкой концентрации при сохранении высокой его ингибирующей горение способности.

5 Разброс концентрации цианурата меламина в полимере можно определять, например, анализом количества цианурата меламина, который содержится в полученной композиции на основе полимера.

Предлагаемый в изобретении способ позволяет уменьшить разброс средней концентрации цианурата меламина, равной, например, в композиции полиамидного полимера, 10%, как минимум от $\pm 2\%$ до менее $\pm 1\%$, предпочтительно до менее $\pm 0,75\%$, наиболее предпочтительно до менее $\pm 0,5\%$.

Под композициями на основе полимера в контексте настоящего изобретения имеются в виду композиции на основе полимера, которым за счет включения в их состав агломерированного цианурата меламина можно придать ингибирующие горение свойства и
15 основным компонентом которых являются, например, полиамиды, полиимиды, сложные полиэфиры, полистиролы, полиуретаны, эпоксидные смолы, поликарбонаты, полипропилен или их смеси. Такие композиции на основе полимеров можно использовать для изготовления обычными и хорошо известными методами литых изделий, а также различных волокон и пленок.

20 Предлагаемые в изобретении композиции на основе полимеров можно также использовать для нанесения различных покрытий. Такие композиции можно помимо прочего использовать для нанесения покрытий на дерево, металл, камень, пластмассу, волокна и ткани.

Настоящее изобретение относится также к применению агломерированного цианурата меламина для приготовления композиций на основе полимера. К преимуществам, которые проявляются при использовании предлагаемого в изобретении агломерированного
25 цианурата меламина для приготовления композиций на основе полимера, относятся возможность его точного дозирования, низкая склонность к образованию пыли и высокая объемная плотность.

30 Хорошие дозирующие свойства предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина позволяют получать более однородную по составу композицию на основе полимера. Использование такой композиции не только уменьшает разброс качества получаемой из нее продукции, но и позволяет снизить расход цианурата меламина при одновременном получении композиции на основе полимера, обладающей высокими
35 свойствами, например ингибирующими горение свойствами. Ниже описаны различные методы испытаний и определения основных свойств предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина.

Определение устойчивости при хранении методом, основанным на истирании шариками
40 Устойчивость при хранении определяли путем сравнения количества содержащейся в материале пыли до и после его истирания стальными шариками. Содержание пыли определяли по стандартной методике, основанной на механическом воздействии на испытываемый материал стальными шариками. При проведении таких испытаний 50 г частиц испытываемого материала загружали вместе с 36 стальными шариками (диаметром 15 мм и массой 13,7 г) в качающийся перфорированный поддон испытательной машины.
45 Качающийся перфорированный поддон вращали в горизонтальной плоскости с частотой 250 об/мин при амплитуде качаний (по высоте), равной 15 мм. Испытания проводили в течение 5 мин. После испытаний анализировали размеры содержащихся в нем частиц. Для анализа размеров частиц испытанного материала использовали лазерный дифрактометр (фирма Sympatec, Германия). При слишком большом для анализа с помощью лазерного
50 дифрактометра размере частиц материал сначала просеивали и отделяли от него крупные частицы, после чего с помощью лазерного дифрактометра определяли размеры мелких частиц и полученную кривую гранулометрического состава соответствующим образом корректировали с учетом количества отделенных от материала просеиванием крупных

частиц. Мерой содержания пыли служит величина, отражающая процентное отношение количества частиц, размер которых не превышает 50 мкм, к исходной массе частиц. Чем больше процентное содержание количества частиц, размеры которых не превышают 50 мкм, тем выше содержание пыли в материале и тем выше склонность материала к образованию пыли.

Устойчивость при хранении определяли по увеличению содержания пыли в материале, полученном после испытания методом, основанным на истирании шариками, по сравнению с содержанием пыли в материале до его испытания этим методом. Разница в содержании пыли определяется как разность между процентным содержанием частиц, размеры которых не превышают 50 мкм, в испытанном материале и процентным содержанием частиц таких же размеров в материале до его испытаний. Чем выше разница в содержании пыли, тем меньшей устойчивостью при хранении обладает материал.

Определение сыпучести материала методом Клейна

Сыпучесть материала определяли с помощью специальных сосудов по методу Клейна (Klein, Seifen, Ole, Fette, Wachse, 94, 1968, с.849). Для определения сыпучести материала этим методом использовали несколько сосудов с разными сливными отверстиями в днищах. Сосуд заполняли испытываемым материалом и измеряли количество материала, свободно проходящего через выполненное в днище сосуда сливное отверстие. При оценке сыпучести материала ему присваивали определенный показатель или номер, соответствующий наименьшему диаметру сливного отверстия, через которое мог свободно пройти порошок испытываемого материала. Материал, обладающий лучшей сыпучестью, оценивали самым меньшим числом, т.е. 1 (см. таблицу 1). Материалы с показателем сыпучести от 1 до 4 считаются свободно текущими или обладающими хорошей сыпучестью материалами.

Таблица 1 Сыпучесть материала по методу Клейна		
Показатель сыпучести	Диаметр (мм) отверстия, через которое свободно проходит материал	Оценка сыпучести материала
1	2,5	очень хороша
2	5,0	хороша
3	8,0	более чем приемлема
4	12,0	приемлема
5	18,0	недостаточна
6	Материал не проходит через №5	плоха

Определение пыления материала методом Хойбаха

Для определения пыления материала (его склонности к образованию пыли) использовали измеритель пыли Хойбаха (фирма Langelsheim, Германия). Методика определения пыления материала на этом приборе подробно описана в прилагаемой к нему инструкции. При определении пыления испытываемый материал загружали во вращающийся барабан. Мелкую пыль отсасывали из барабана горизонтальным потоком воздуха (0,04 м/с) и собирали на фильтре. По количеству собирающейся на фильтре пыли определяли склонность материала к образованию пыли (пыление).

Объемная плотность

Объемную плотность материала определяли путем свободного заполнения просеянным порошком цилиндра заданного объема. Измеренный вес находящегося в цилиндре порошка пересчитывали в выраженную в граммах на литр объемную плотность материала. Такой способ измерения объемной плотности соответствует стандарту ASTM D 1895-89 (метод А).

Размеры частиц

Размеры частиц и распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного дифрактометра (фирма Sympatec, Германия). Размеры частиц, слишком больших для использования лазерного дифрактометра, и распределение частиц по размерам определяли ситовым анализом в соответствии со стандартом DIN 66165.

Ниже изобретение проиллюстрировано на примерах

Сравнительный опыт А

160,6 кг меламина и 165 кг циануровой кислоты вместе с нагретой до 80°C водой перемешивали в лопастном смесителе (2 м). После 2-часового перемешивания при 80°C получили суспензию цианурата меламина с концентрацией, равной 50 мас.%. Воду затем выпаривали из суспензии в течение 6 ч при давлении 250 мбар. Полученный продукт представлял собой состоящий из скоплений или групп частиц цианурата меламина материал, содержание сухого вещества в котором достигало 99,8%. При среднем размере группы частиц цианурата меламина, равном 980 мкм, объемная плотность полученного материала составила 725 кг/м³. Показатель сыпучести полученного материала по шкале Клейна был равен 2.

На экструдере типа ZSK 58 цианурат меламина компаундировали в ПА6 при температуре, установленной на 260°C. Из полученных в результате компаундирования гранул под давлением отливали листы из полиамида 6 (ПА6) размером 80×0×1 мм. Литье под давлением проводили при температуре расплава, равной 275°C, и температуре формы, равной 85°C. На поверхности отлитых изделий были видны белые точки. Эти белые точки имели размеры от 70 до 1000 мкм. Рентгеноструктурный анализ и анализ с использованием электронного микроскопа показал, что эти белые точки представляют собой объединенные в группы частицы цианурата меламина. Образующие эти точки частицы цианурата меламина состояли из исходного цианурата меламина, недостаточно равномерно диспергированного в полимере во время компаундирования. Наличие таких видимых точек является существенным недостатком отлитых изделий и снижает их качество, которое во многом зависит от внешнего вида изделия и состояния его поверхности, особенно для изделий, используемых в электрической и электронной промышленности.

Сравнительный опыт Б

Из скоплений частиц цианурата меламина размером 1000 мкм, полученных в сравнительном опыте А, после их измельчения в стержневой мельнице получали порошок из частиц со средним размером "d₅₀", равным 4 мкм. Основные свойства этого порошка указаны в таблице 2.

Содержание пыли, измеренное по методу Хойбаха, 50 л, составило 2200 мг/м³. Полученный порошок цианурата меламина обладал плохой сыпучестью (по Клейну). Показатель сыпучести порошка был равен 6. При компаундировании на двухшнековом экструдере Werner & Pfleiderer ZSK58 плохая сыпучесть порошка проявилась в некачественном дозировании. В экструдере ZSK58 цианурат меламина компаундировали полиамид 6 при температуре 260°C. Полученные в результате компаундирования гранулы под давлением отливали в изделия из ПА6. Температура расплава во время литья под давлением составляла 275°C, а температура формы составляла 85°C. Отлитые изделия (листы размером 80×80×1 мм) имели хороший внешний вид. Белых точек на поверхности листов обнаружено не было.

Сравнительный опыт В

В этом опыте определяли сыпучесть имеющегося в продаже материала ("MC410", фирма Nissan), которую сравнивали с сыпучестью предлагаемого в изобретении материала. Используемый в этом опыте для сравнения материал обладает хорошей сыпучестью, но одновременно большей склонностью к образованию пыли (пылению), нежелательной и с точки зрения неудобства работы с материалом, и по гигиеническим соображениям. Основные свойства этого материала указаны в таблице 2.

Пример I

При изготовлении предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина суспензию, содержащую 40% скоплений частиц цианурата меламина, полученных способом, описанным выше в сравнительном опыте Б, и водный раствор поливинилового спирта (0,20% Mowiol® 40-80, фирма Clariant) (см. чертеж, поток (1)) распыляли в скруббере (7) с распылительным (разбрызгивающим) диском диаметром 7 дюймов, вращающимся со скоростью 11000 об/мин, и сушили в потоке воздуха (5) в зоне

(2) распыления. После распылительной сушки содержание поливинилового спирта в пересчете на всю массу материала снизилось до 0,5%. Сухой агломерированный цианурат меламина собирали в контейнере (3) и сортировали по размерам частиц. В контейнере (3) в результате сортировки от полученного распылительной сушкой суспензии

5 агломерированного цианурата меламина отделяли агломераты, размер которых был меньше заданного размера и которые по трубопроводу (4) возвращали обратно в зону распыления распылительной сушилки. Агломерированный цианурат меламина (6) с требуемым средним размером собирали и соответствующим образом расфасовывали и упаковывали.

10 Отделенными от полученного агломерированного цианурата меламина агломератами, возвращаемыми в сушилку по трубопроводу (4), обрабатывали в зоне (2) распыления распыляемую в сушилке суспензию. Средний диаметр возвращаемых в зону распыления агломератов составлял менее 50 мкм.

15 Распылительную сушку суспензии и получение конечного продукта проводили в следующих условиях: температура воздуха на входе 230°C, температура воздуха на выходе 92°C, температура суспензии 23°C, производительность 60 кг сухого агломерированного цианурата меламина в час.

Таблица 2 Сравнение обычного порошка цианурата меламина и предлагаемого в изобретении агломерированного цианурата меламина.				
		Материал из		
		сравнительного опыта Б	сравнительного опыта В	примера 1
Органический вспомогательный материал		отсутствует	н.о.	поливиниловый спирт*
Количество вспомогательного материала в конечном продукте	мас. %	0	н.о.	0,5
Диаметр частиц $d_{10}^{\#}$	мкм	н.о.	26	68
25 Средний диаметр частиц d_{50}	мкм	4**	68	163***
Диаметр частиц $d_{99}^{\#\#}$	мкм	50	238	952
Дол. частиц размером менее 50 мкм	мас. %	99	32	3,7
Объемная плотность	кг/м ³	260	517	610
Показатель сыпучести (по Клейну)	№	6	2	2
30 Содержание пыли (по Хойбаху, 50 л)	мг/м ³	2200	4625	1520
Примечание: *MOWIOL 40-88;				

** скопления (группы) частиц;

*** агломераты, состоящие из скоплений со средним размером 4 мкм,

диаметр, при котором 10% частиц имеют диаметр, меньший значения d_{10} ;

диаметр, при котором 99% частиц имеют диаметр, меньший значения d_{99} .

н.о.: не определено.

Пример II

Из водной суспензии, содержащей 1,6% поливинилового спирта (MOWIOL 40-88) и 40% твердого полифосфата меламина (M200, DSM Melapur®), распылительной сушкой получали агломерированный порошок со средним размером частиц 315 мкм. Полученный порошок обладал хорошей сыпучестью (№2 по методу Клейна). Для дозирования агломерированного порошка в определенном количестве использовали гравиметрический дозатор (фирмы Colortronic, двухшнековый питатель с вертикальной мешалкой) с производительностью, равной 50 кг/ч. Точное количество дозируемого порошка контролировали с помощью весов (фирмы Mettler Toledo, диапазон взвешивания 30 кг, разрешающая способность 0,1 г). Фактическое количество добавляемого в полимер порошка и производительность дозатора определяли каждую секунду. Скорость дозирования определяли на основе разброса (2σ) измеренного значения производительности дозатора. Хорошая сыпучесть полученного агломерированного порошка позволила обеспечить высокую точность и постоянство его дозирования. Разброс (2σ) концентрации порошка в полимере составил $\pm 0,7\%$.

Сравнительный опыт Г

Полифосфат меламина (M200, DSM Melapur®) со средним размером частиц, равным 10

мкм, и показателем сыпучести №6 дозировали способом, описанным в примере II. Из-за плохой сыпучести порошка при тех же настройках не удалось обеспечить постоянный характер дозирования, что привело к большому разбросу производительности дозатора. Разброс (2σ) концентрации порошка в полимере составил в этом случае $\pm 26\%$.

5 Пример III

Водную суспензию, содержащую 35% гидроксида магния (Magnifin H5, фирма Albermarle) и 1,75% поливинилового спирта (MOWIOL 8-88), сушили в распылительной сушилке. В полученном агломерированном порошке со средним размером частиц, равным 280 мкм, содержалось 5% поливинилового спирта. Полученный порошок обладал высокой
10 сыпучестью с показателем по шкале Клейна, равным 2. Содержание пыли в порошке (измеренное методом Хойбаха, 50 л) составляло 1680 мг/м³.

Сравнительный опыт Д

В двухшнековом экструдере ZSK30 (Krupp Werner & Pfleiderer) агломерированный цианурат меламина с размером частиц $d_{50}=710$ мкм, содержащий 11% связующего
15 (поливиниловый спирт MOWIOL 8-88), перерабатывали в нейлон 6 (Akulon K122, DSM) при температуре, равной 260°C. Из полученных в результате компаундирования гранул под давлением отливали стержни размерами 125×13×0,8 мм. Отлитые стержни выдерживали в течение 168 ч при 70°C. После этого по методике UL-94V, разработанной компанией Underwriters Laboratories, выполняли опыты с вертикальным горением и по результатам
20 25 опытов определяли замедление горения.

Проведенные опыты показали, что у материала (компаунда) на основе описанного выше агломерированного цианурата меламина замедление горения в баллах при оценке по указанной выше методике составило 12×V-0 классификаций и 13×V-2 классификаций,
25 тогда как у материала из примера 1 этот же показатель составил 25×V-0 классификаций. Эффективность замедления горения полимера за счет добавления к нему цианурата меламина заметно снижается при избытке содержащегося в нем вспомогательного материала.

30 Формула изобретения

1. Сыпучий агломерированный цианурат меламина, содержащий скопления частиц цианурата меламина со средним размером группы от 0,1 до 50 мкм, связанные друг с другом вспомогательным материалом, содержание которого составляет от 0,1 до 10% в пересчете на общую массу агломерированного материала, отличающийся тем, что
35 вспомогательный материал представляет собой органический вспомогательный материал, который выбран из группы, включающей поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и поливинилкапролактамы.

2. Агломерированный цианурат меламина по п.1, отличающийся тем, что объемная плотность агломерата составляет от 400 до 1500 кг/м³.

40 3. Агломерированный цианурат меламина по п.1, отличающийся тем, что объемная плотность агломерата составляет от 400 до 700 кг/м³.

45

50