

## **Sposób wytwarzania antypirenu o zwiększonej gęstości nasypowej do poliamidu**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania antypirenu o zwiększonej gęstości nasypowej do poliamidu.

Poliamid jest tworzywem charakteryzującym się optymalną kombinacją wytrzymałości mechanicznej, sztywności, zdolności tłumienia drgań oraz odporności na ścieranie. Właściwości te, razem z bardzo korzystnymi właściwościami elektroizolacyjnymi oraz dobrą odpornością chemiczną, sprawiają, że poliamid jest tworzywem wykorzystywanym do produkcji elementów konstrukcji mechanicznych. Aby uodpornić te elementy na działanie ognia, do poliamidu w trakcie jego przetwórstwa wprowadza się antypireny.

Jako związek ograniczający palność poliamidu może być zastosowany cyjanuran melaminy. Związek ten znajduje szerokie zastosowanie jako antypiren wielu tworzyw, w tym między innymi poliamidu. Jest to sól melaminy i kwasu cyjanurowego, którą otrzymuje się w bezpośredniej reakcji melaminy z kwasem cyjanurowym.

W literaturze patentowej szeroko opisane są metody otrzymywania cyjanuranu melaminy. W japońskim opisie patentowym JP 56032470 proponuje się przeprowadzenie reakcji w środowisku wodnym przy  $\text{pH} > 7$ , w polskim opisie patentowym PL 100877 proponuje się zakres  $\text{pH} = 3 - 7$ , zaś według opisu patentowego US 5202438 najlepsze rezultaty otrzymuje się prowadząc reakcję przy  $\text{pH}$  nie przekraczającym 1. Cyjanuran melaminy znajduje zastosowanie jako bezhalogenowy antypiren w szczególności do poliamidu. Już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku stwierdzono, że polepsza on odporność na spalanie tworzyw poliamidowych. I tak według Casu i innych (Polym. Deg. Stab., 58 (1997), 297 – 302) cyjanuran melaminy dodany w ilości 5 - 10% wag. do kopolimeru PA6/PA66 powoduje wzrost wartości indeksu tlenowego z 26% dla próbki kontrolnej do 34% dla próbki z 10% zawartością antypirenu. Według opisu patentowego EP

1731559 cyjanuran melaminy stosuje się w celu poprawy właściwości ognioochronnych poliamidowych mas formierskich.

W polskim zgłoszeniu patentowym P-401343 opisano metodę otrzymywania cyjanuranu melaminy zmodyfikowanego haloizytem, który zastosowano do uniepalnienia poliamidu. Uzyskano produkt o wskaźniku tlenowym przekraczającym wartość 30 % w porównaniu do poliamidu niemodyfikowanego. Dodatek cyjanuranu melaminy zmodyfikowanego haloizytem do poliamidu nie powodował niekorzystnych zmian jego właściwości mechanicznych.

Jednakże cyjanuran melaminy, a także haloizyt modyfikowany cyjanuranem melaminy wytwarzane opisanymi sposobami charakteryzują się niską gęstością nasypową, a rozmiar ich cząsteczek nie przekracza 5  $\mu\text{m}$ .

Produkcji tworzyw sztucznych z użyciem addytywnych środków ograniczających palność (w szczególności zawierających sole melaminy) towarzyszy wiele problemów natury technologicznej związanych z właściwym dozowaniem antypirenów do tworzyw i ich ewentualną aglomeracją. Jednym z parametrów charakteryzujących stałe dodatki do tworzyw sztucznych i mających istotne znaczenie praktyczne jest wspomniana wyżej gęstość nasypowa, która z reguły jest zbyt niska. Utrudnia to praktyczne zastosowanie antypirenów.

Znane są z literatury różne metody zwiększania gęstości nasypowej cyjanuranu melaminy oraz zwiększania rozmiaru ziarna. Z opisu patentowego EP 666295 znany jest sposób aglomeracji cząstek cyjanuranu melaminy przez jego syntezę w obecności roztworu krzemionki koloidalnej. Jednakże stężenie fazy stałej w roztworze nie przekracza 10 % wag., zatem suszenie produktu wymaga dużego nakładu energii.

W opisie WO 03/035736 przedstawiono stosowanie alkoholu poliwinylowego o ciężarze cząsteczkowym  $M = 200000$  g/mol jako czynnika aglomerującego cyjanuran melaminy. Proces prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie prowadzono syntezę cyjanuranu melaminy w środowisku wodnym, który następnie suszono i mielono. W drugim etapie otrzymany zmielony produkt przeprowadzono w 40%-owy roztwór zawiesiny w alkoholu poliwinylowym, który następnie suszono rozpyłowo. Tak prowadzony proces pociąga za sobą wiele niedogodności. Po pierwsze, w trakcie syntezy cyjanuranu melaminy wzrasta lepkość układu reakcyjnego, co wymusza stosowanie stężeń fazy stałej w zawieszynie na poziomie nieprzekraczającym 10% wag. Po drugie, konieczny jest dodatkowy etap suszenia i mielenia otrzymanego cyjanuranu melaminy w celu sporządzenia w następnym etapie jego zawiesiny w alkoholu poliwinylowym.

Nieoczekiwanie okazało się, że otrzymywanie cyjanuranu melaminy w obecności koloidu ochronnego według wynalazku istotnie wpływa na zwiększenie gęstości nasypowej produktu oraz rozmiaru ziarna. Jest to związane ze wzrostem stopnia aglomeracji cząstek antypirenu. Ponadto sposób według wynalazku pozwala stosować stężenia fazy stałej w zawieszynie nawet do 30% wag. - bez pojawiania się efektu zwiększenia lepkości układu reakcyjnego. Stosowanie koloidu ochronnego w postaci polimerycznego hydrofilowego związku w procesie otrzymywania cyjanuranu melaminy, zarówno niemodyfikowanego jak i modyfikowanego haloizytem, eliminuje konieczność pośredniego etapu suszenia i mielenia produktu.

Sposób wytwarzania antypirenu o zwiększonej gęstości nasypowej do poliamidu, zwłaszcza do poliamidu 6, według wynalazku, polega na tym, że polimeryczny hydrofilowy związek rozpuszcza się w wodzie, w ilości 0,02 do 1,5 części wagowych związku na 100 części wagowych wody, następnie dodaje się melaminę, oraz ewentualnie haloizyt, i dysperguje się do uzyskania jednorodnej mieszaniny, następnie dodaje się kwas cyjanurowy i prowadzi się reakcję w temperaturze poniżej temperatury wrzenia wody, po czym usuwa się wodę i wysuszony produkt poddaje się mieleniu na proszek, przy czym stosunek molowy melaminy do kwasu cyjanurowego wynosi 0,85 - 1,1 : 1, zaś ilość haloizytu wynosi do 30 części wagowych na 100 części wagowych łącznie melaminy i kwasu cyjanurowego.

Korzystnie jako polimeryczny hydrofilowy związek stosuje się alkohol poliwinylowy.

Korzystnie stosuje się alkohol poliwinylowy o ciężarze cząsteczkowym 200000 g/mol.

Korzystnie jako polimeryczny hydrofilowy związek stosuje się żelatynę.

Korzystnie polimeryczny hydrofilowy związek rozpuszcza się w wodzie w temperaturze 80–90 °C.

Korzystnie polimeryczny hydrofilowy związek, wodę, melaminę, oraz ewentualnie haloizyt, dysperguje się w temperaturze 80–90 °C.

Reakcję modyfikacji cyjanuranu melaminy korzystnie prowadzi się w temperaturze 80–90 °C.

Sposobem według wynalazku otrzymano cyjanuran melaminy, zarówno niemodyfikowany jak i modyfikowany haloizytem, o zwiększonej gęstości nasypowej w porównaniu z cyjanuranem melaminy uzyskanym znanymi metodami, co zilustrowano w Tabeli 1.

Tabela 1. Zmiany gęstości nasypowej antypirenu pod wpływem koloidu ochronnego.

Antypiren	gęstość nasypowa [kg/m <sup>3</sup> ]	% wzrost wartości gęstości nasypowej antypirenu otrzymanego sposobem wg wynałazku względem antypirenu syntezowanego bez koloidu ochronnego
Cyjanuran melaminy	189	-
Cyjanuran melaminy syntezowany w obecności koloidu ochronnego	272 - 400	44 -110
Cyjanuran melaminy modyfikowany haloizytem *	270 - 320	-
Cyjanuran melaminy modyfikowany haloizytem syntezowany w obecności koloidu ochronnego	300 - 400	58 -110

\* otrzymany sposobem według zgłoszenia patentowego P-401343

Sposobem według wynalazku otrzymuje się cyjanuran melaminy charakteryzujący się zmniejszoną pylistością, w porównaniu z otrzymywanym dotychczasowymi metodami, co jest jego istotną zaletą podczas stosowania.

Otrzymane antypireny zastosowano do otrzymania kompozytów na osnowie poliamidu. Tworzywa o ograniczonej palności otrzymuje się poprzez fizyczne zmieszanie w wylączarce w stanie stopionym, w temperaturze 220°C do 250°C, poliamidu i otrzymanego sposobem według wynalazku antypirenu.

Uzyskano produkty o zwiększonej wartości indeksu tlenowego oraz niezmienionych bądź polepszonych właściwościach mechanicznych w stosunku do polimeru bez napełniacza, bądź napełnionych cyjanuranem melaminy lub cyjanuranem melaminy modyfikowanym haloizytem, które otrzymano znanymi sposobami.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

### Przykład I

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 0,125 cz. wag alkoholu poliwinylowego ( $M = 200000 \text{ g/mol}$ ) oraz 100 cz. wag wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono 49,41 cz. wag. melaminy całość dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 50,59 cz. wag. kwasu cyjanurowego.

Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w młynku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 8,5 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do otrzymania kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na podstawie poliamidu 6 otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej w zakresie temperaturowym 220-250°C. Użycie 8,5 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zmodyfikowanego cyjanuranu melaminy spowodowało 30% wzrost wartości IO (indeksu tlenowego) przy 27% wzroście modułu Young'a i 51% wzroście modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 10% wzrost modułu Young'a i 26% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmięniętej wartości IO w stosunku do handlowego uniepalnionego poliamidu 6 - T27-MCSV0. Tworzywo napełnione cyjanuranem melaminy otrzymanym w obecności koloidu ochronnego uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.

## **Przykład II**

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 1,25 cz. wag żelatyny oraz 100 cz. wag wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono 49,41 cz. wag. melaminy i dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 50,59 cz. wag. kwasu cyjanurowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w młynku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na podstawie poliamidu 6 otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej w zakresie temperaturowym 220-250 °C. Użycie 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu cyjanuranu melaminy zsyntezowanego w obecności żelatyny spowodowało 20% wzrost wartości indeksu tlenowego w stosunku do niemodyfikowanego poliamidu 6 przy 36% wzroście modułu Young'a i 53% wzroście modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 11%

wzrost modułu Young'a i 19% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmięnionej wartości IO w stosunku do handlowego uniepalnionego poliamidu 6 - T27-MCSV0. Tworzywo napełnione cyjanuranem melaminy syntezowanym w obecności żelatyny uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.

### **Przykład III**

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 0,0625 cz. wag alkoholu poliwinylowego ( $M = 200000$  g/mol) oraz 100 cz. wag wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono 45,36 cz. wag. melaminy oraz 10 cz. wag. haloizytu i całość dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 54,64 cz. wag. kwasu cyjanurowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w młynku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do otrzymania kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na podstawie poliamidu 6 otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej w zakresie temperaturowym 220-250°C. Użycie 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zmodyfikowanego cyjanuranem melaminy spowodowało 32% wzrost wartości IO (indeksu tlenowego) przy 38% wzroście modułu Young'a i 64% wzroście modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 4% wzrost modułu Young'a i 27% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmięnionej wartości IO w stosunku do handlowego uniepalnionego poliamidu 6 - T27-MCSV0. Tworzywo napełnione haloizytem modyfikowanym w obecności alkoholu poliwinylowego cyjanuranem melaminy uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.

### **Przykład IV**

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 0,125 cz. wag alkoholu poliwinylowego ( $M = 200000$  g/mol) oraz 100 cz. wag wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1

godzinę. Następnie wprowadzono 49,41 cz. wag. melaminy oraz 25 cz. wag. haloizytu i całość dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 50,59 cz. wag. kwasu cyjanurowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 1 godzinę. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w młynku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 8,5 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do otrzymania kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na osnowie poliamidu 6 otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślismakowej w zakresie temperaturowym 220-250°C. Użycie 8,5 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zmodyfikowanego cyjanuranu melaminy spowodowało 30% wzrost wartości IO przy 40% wzroście modułu Young'a i 58% wzroście modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 6% wzrost modułu Young'a i 23% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmienionej wartości IO w stosunku do handlowego uniepalnionego poliamidu 6 - T27-MCSV0. Tworzywo napełnione haloizytem modyfikowanym w obecności alkoholu poliwinylowego cyjanuranem melaminy uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.

### **Przykład V**

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 0,25 cz. wag alkoholu poliwinylowego ( $M = 200000$  g/mol) oraz 100 cz. wag wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono 51,79 cz. wag. melaminy oraz 15 cz. wag. haloizytu i całość dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 48,21 cz. wag. kwasu cyjanurowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w młynku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do otrzymania kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na osnowie poliamidu 6

otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej w zakresie temperaturowym 220-250°C. Użycie 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zmodyfikowanego cyjanuranu melaminy spowodowało 27% wzrost wartości IO przy 38% wzroście modułu Young'a i 63% wzrost modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 4% wzrost modułu Young'a i 27% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmięnionej wartości IO w stosunku do handlowego niepalnionego poliamidu 6 - T27-MCSV0. Tworzywo napełnione haloizytem modyfikowanym w obecności alkoholu poliwinylowego cyjanuranem melaminy uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.

### **Przykłady VI**

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz czujnik temperatury wprowadzono 1,25 cz. wag. żelatyny oraz 100 cz. wag. wody. Całość ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono 49,41 cz. wag. melaminy oraz 25 cz. wag. haloizytu i całość dyspergowano przez ok. 0.5 godziny. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 50,59 cz. wag. kwasu cyjanurowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny. Po zakończeniu reakcji wodę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość suszono w suszarce w temperaturze 50°C do stałej masy. Otrzymany modyfikowany cyjanuran melaminy roztarto w móżdżerku ceramicznym w celu otrzymania sypkiego proszku.

Otrzymany antypiren w ilości 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zastosowano do kompozycji z poliamidem 6. Kompozyt na podstawie poliamidu 6 otrzymano metodą wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej w zakresie temperaturowym 220-250 °C. Użycie 10 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. poliamidu zmodyfikowanego cyjanuranu melaminy spowodowało 28% wzrost wartości indeksu tlenowego w stosunku do niemodyfikowanego poliamidu 6 przy 46% wzroście modułu Young'a i 63% wzroście modułu sprężystości w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego oraz 10% wzrost modułu Young'a i 26% wzrost modułu sprężystości przy praktycznie niezmięnionej wartości IO w stosunku do handlowego niepalnionego poliamidu 6 – T27-MCSV0. Tworzywo napełnione haloizytem modyfikowanym w obecności żelatyny cyjanuranem melaminy uzyskało klasę palności V-0 w pionowym teście UL-94.