

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031761**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.02.28

(21) Номер заявки
201700047

(22) Дата подачи заявки
2016.12.21

(51) Int. Cl. **C09K 21/04** (2006.01)
C09K 21/10 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

**(54) ОГНЕСТОЙКАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА
ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

(43) **2018.06.29**

(96) **2016/ЕА/0106 (ВУ) 2016.12.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (ВУ)**

(56) US-B2-7138448
BY-C1-5296
US-A1-20100298474

(72) Изобретатель:
**Богданова Валентина Владимировна,
Буряя Оксана Николаевна, Шукело
Зоя Витальевна, Полищук Анатолий
Антонович (ВУ)**

(57) Изобретение относится к огнезащищенным композициям, предназначенным для изготовления прочных и твердых полимерных материалов, обладающих несущей способностью. Задачей заявляемого технического решения является разработка огнестойкой конструкционной полимерной композиции на основе полиолефинов, имеющей категорию стойкости к горению ПВ-0 с сохранением физико-механических характеристик. Поставленная задача достигается тем, что в огнестойкой конструкционной полимерной композиции на основе полиолефинов, содержащей полиэтилен высокой плотности или полипропилен, а в качестве замедлителя горения полифосфат аммония, замедлитель горения дополнительно содержит меламина, пентаэритрит, гидроксид магния, в качестве модификатора содержит стеариновую кислоту, а в качестве термостабилизатора - Ричвин 944 при следующем соотношении компонентов, мас. %: полифосфат аммония - 15-25, гидроксид магния - 1-10, меламина - 2-6,5, пентаэритрит - 1,5-6, стеариновая кислота - 0,5-1, термостабилизатор (Ричвин 944) - 0,5-1, полиэтилен высокой плотности или полипропилен - остальное.

031761
B1

031761
B1

Изобретение относится к огнезащищенным композициям, предназначенным для изготовления прочных и твердых полимерных материалов, обладающих несущей способностью.

Композиция представляет собой гранулы и изготавливается на основе полиэтилена высокой плотности или полипропилена с введением модифицирующих добавок, регулирующих огнестойкость и физико-механические свойства.

Материалы на основе полиэтилена и полипропилена являются наиболее широко используемыми полимерными материалами. Они обладают высокой механической прочностью, высоким сопротивлением ударным нагрузкам, стойкостью к действию агрессивных сред и влаги, электроизоляционными свойствами. Одним из основных недостатков, сдерживающих применение полиолефиновых материалов, является их высокая горючесть. Горят эти полимеры, образуя расплав, который может разбрызгиваться в виде горящих капель. В соответствии с современными требованиями необходимо использовать материалы с пониженной горючестью, не образующие токсичных продуктов термического разложения и горения. В качестве замедлителей горения для изготовления конструкционных материалов, как правило, применяются органические и неорганические соединения азота и фосфора, оксиды и гидроксиды двух- и трехвалентных металлов [1].

Однако применение дорогостоящих органических соединений приводит к резкому удорожанию материалов, а введение неорганических замедлителей горения приводит к снижению физико-механических характеристик.

Известна формовочная композиция и изделия из нее, изготавливаемые методом экструзионного формования [2], относящаяся к полимерным материалам с пониженной горючестью, на основе полипропилена. Снижение горючести полипропилена без ухудшения физико-механических свойств получаемого полипропиленового гранулята с пониженной горючестью обеспечивает следующее содержание компонентов (мас.%): гранулят полипропилена - 85,2; м-фенилендиамин - 0,24; SiO_2 - 0,45; Fe_2O_3 - 0,35; CaO - 0,80; MgO - 0,79; Na_2O - 0,70; K_2O - 0,75; Sb_2O_3 - 0,41; парафин - 1,03; сажа - 2,44; антиоксидант - 1,0; краситель - 4,0; тальк - остальное. Недостатком данной композиции является использование оксида сурьмы, который в прогретом слое полимера при огневом воздействии образует токсичные продукты. Эффективность снижения горючести определяется по значению кислородного индекса, полученному при испытаниях материала, изготовленного методом экструзионного формования из полипропиленового гранулята. Данный метод является недостаточно показательным для получения огнезащитных характеристик испытываемого материала из-за склонности к образованию расплава и затуханию его за счет скапывания.

Известен огнестойкий материал [3], относящийся к конструкционным композиционным материалам, на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, используемый для промышленного производства огнестойких изделий методом прессования. Огнестойкий материал содержит сверхвысокомолекулярный полиэтилен (80 мас.%), взятый в порошкообразном виде с размером частиц порошка 20-50 мкм, и полифосфат аммония (20 мас.%) с размером частиц порошка не более 10 мкм. Изготовление огнестойкого материала является технологически трудоемким и дорогостоящим процессом из-за необходимости получения полиэтилена в порошкообразном виде. Кроме того, он не обеспечивает равномерности получаемого композита.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому изобретению является огнестойкая композиция [4] на основе полиолефинов (ПЭВД, ПЭНД или полипропилена), содержащая в качестве замедлителя горения полифосфат аммония и блок-сополимер мочевины с диэтиленгликоль-бис-(4-метил-3-изоцианатофенил)карбаматом, дополнительно содержит полиамид и бутадиен-стирольный термоэластопласт с содержанием связанного стирола 27-47%. Оценка стойкости к горению для категории ПВ-0 заключается в определении времени самостоятельного горения образца, которое не должно превышать 10 с. Недостатком данной композиции является низкий уровень огнестойкости получаемых полипропиленовых и полиэтиленовых композиций - в основном ПВ-2. Согласно ГОСТ 28157 при такой категории огнестойкости допускается образование горящих капель, а время самостоятельного горения образца после приложения пламени может составлять 30 с. Для применения конструкционных полимерных материалов в изделиях различного назначения требуются материалы с категорией огнестойкости ПВ-0 - отсутствие образования горящих капель, время самостоятельного горения образца не должно превышать 10 с.

Задачей заявляемого технического решения является разработка огнестойкой конструкционной полимерной композиции на основе полиолефинов, имеющей категорию стойкости к горению ПВ-0 с сохранением физико-механических характеристик.

Поставленная задача достигается тем, что огнестойкая конструкционная полимерная композиция на основе полиолефинов, содержащая полиэтилен высокой плотности или полипропилен, в качестве замедлителя горения - полифосфат аммония, замедлитель горения дополнительно содержит меламина, пентаэритрит, гидроксид магния, в качестве модификатора содержит стеариновую кислоту, а в качестве термостабилизатора - Ричвин 944 при следующем соотношении компонентов, мас.%:

полифосфат аммония	15 – 25
гидроксид магния	1 – 10
меламин	2 – 6,5
пентаэритрит	1,5 – 6
стеариновая кислота	0,5 – 1
термостабилизатор (Ричвин 944)	0,5 – 1
полиэтилен высокой плотности или полипропилен	остальное

Пример 1. Огнестойкую конструкционную полимерную композицию готовят смешением порошкообразных компонентов с размером частиц, не превышающих 100 мкм, при следующем содержании, мас. %: полифосфат аммония - 25 (ТУ 6-47-15); гидроксид магния - 1 (ТУ 6-09-3759); меламин - 6,5 (ГОСТ 7579); пентаэритрит - 6 (ГОСТ 9286), стеариновая кислота - 1 (ГОСТ 6484) и термостабилизатор (Ричвин 944 - поли[[6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-1,3,5-триазин-2,4-диил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]-1,6-гександиил[(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]]-0,5 (Rich Yu Chemical Co., Ltd., Тайвань) на любом смесительном оборудовании, например бетономешалке, при скорости перемешивания 40 об/мин - время перемешивания 5-10 мин и последующим совмещением полученной смеси с расплавом полипропилена 60 (ГОСТ 26996) в двухшнековом экструдере. Дальнейшую переработку композиции осуществляют в экструдере в интервале температур 190-210°C в течение 5-7 мин. Полученная композиция представляет собой однородную по всему объему массу материала, который на выходе из экструдера подвергают грануляции. Для определения категории стойкости к горению готовили образцы имеющие форму бруска длиной 125 мм, шириной 10 мм и толщиной 3 мм.

Другие примеры рецептур полимерных композиций, получаемых аналогично примеру 1, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты композиции	Содержание компонентов в композиции, масс. %						
	Прото-тип	При-мер 1	При-мер 2	При-мер 3	При-мер 4	При-мер 5	При-мер 6
полифосфат аммония	15	25	20	15	15	20	25
гидроксид магния	-	1	5,5	10	10	5,5	1
меламин	-	6,5	4,25	2	2	4,25	6,5
пентаэритрит	-	6	3,75	1,5	1,5	3,75	6
стеариновая кислота	-	1	0,75	0,5	0,5	0,75	1
термостабилизатор (Ричвин 944)	-	0,5	0,75	1	1	0,75	0,5
полиамид	6	-	-	-	-	-	-
блоксополимер мочевины диэтиленгликоль-бис-(4-метил-3-изоцианатофенил) карбаматом	15	-	-	-	-	-	-
бутадиен-стирольный термоэластопласт	4	-	-	-	-	-	-
полипропилен	60	60	65	70	-	-	-
полиэтилен высокой плотности	-	-	-	-	70	65	60

Категорию стойкости к горению полимерных композиций определяли по ГОСТ 28157 (метод Б).

Материалы, отнесенные к категории ПВ-0 по ГОСТ 28157 (метод Б), должны удовлетворять следующим требованиям:

- время горения образца не должно превышать 10 с после каждого приложения пламени;
- суммарное время горения серии из пяти образцов после двукратного приложения пламени не должно превышать 50 с;
- ни один из образцов не должен гореть или тлеть до зажима;
- гигроскопическая хирургическая вата, находящаяся на расстоянии 300 мм под образцом, не должна

воспламеняться падающими частицами вещества;

ни один образец не должен гореть и тлеть более 30 с после второго удаления пламени.

Результаты определения категории стойкости к горению и физико-механических характеристик полимерных композиций представлены в табл. 2.

Данные, представленные в табл. 2, подтверждают, что предлагаемая огнестойкая конструкционная композиция на основе полиолефинов по стойкости к горению относится к категории ПВ-0 по ГОСТ 28157 (метод Б).

Таким образом, заявляемое техническое решение позволяет изготовить композицию, отвечающую категории стойкости к горению ПВ-0 с сохранением физико-механических характеристик (предел текучести при растяжении и относительное удлинение).

Источники информации.

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов/Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков//М. Наука, 1981, стр. 255, 259.

2. Патент RU № 2483922, МПК В29С 70/62, С09К 21/14, В29С 47/00, 10.06.2013.

3. Патент RU № 2350642, МПК С09К 21/14, С09К 21/04, С08Л 23/06, 27.03.2009.

4. Патент ВУ № 5296. МПК С08Л 23/06, 23/12, 75/02, 77/00, С09К 21/14, 30.06.2003 (прототип).

Таблица 2

Характеристики	Прото тип	Образцы																													
		Пример 1 (5 образцов)					Пример 2 (5 образцов)					Пример 3 (5 образцов)					Пример 4 (5 образцов)					Пример 5 (5 образцов)					Пример 6 (5 образцов)				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Время горения после первого приложения пламени, с	-	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	2	1	1	1	1	0	1	1	0	0	2	1	2	1	0	0	1	2	1	1
Время горения после второго приложения пламени, с	-	1	2	1	0	2	2	2	1	0	1	4	5	0	1	5	3	2	4	1	2	5	3	2	1	3	2	4	4	3	2
Время тления после второго приложения пламени, с	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Суммарное время горения серии из пяти образцов, с	-	8					7					21					14					22					20				
Образцы, прогревшие до зажима	-	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Наличие падающих частиц, поджигающих вату	-	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Категория стойкости к горению по ГОСТ 28157	ПВ-2	ПВ-0																													
Предел текучести при растяжении, МПа	23,9	29,2					32,8					37,5					25,3					22,8					23,4				
Относительное удлинение при разрыве, %	49,8	37					42					48					350					328					335				

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Огнестойкая конструкционная полимерная композиция на основе полиолефинов, содержащая полиэтилен высокой плотности или полипропилен, а в качестве замедлителя горения - полифосфат аммония, отличающаяся тем, что замедлитель горения дополнительно содержит меламин, пентаэритрит, гидроксид магния, в качестве модификатора содержит стеариновую кислоту, а в качестве термостабилизатора поли[[6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-1,3,5-триазин-2,4-диил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]-1,6-гександиил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]] (Ричвин 944) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полифосфат аммония - 15-25,

гидроксид магния - 1-10,

меламин - 2-6,5,

пентаэритрит - 1,5-6,

стеариновая кислота - 0,5-1,

поли[[6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-1,3,5-триазин-2,4-диил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]-1,6-гександиил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]]-0,5 (термостабилизатор - Ричвин 944) - 0,5-1,

полиэтилен высокой плотности или полипропилен - остальное.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2