

Égés gátlás korszerű, környezetkímélő adalékokkal

Az elmúlt évtizedben alapvetően megváltoztak a műanyagok éghetőségének csökkentésére szolgáló adalékok. Ennek oka egyrészt a halogénvegyületek kizorítására irányuló törekvés, másrészt az EU vegyipari törvényének, a REACH-nek bizonyos vegyületekre kiterjedő korlátozása vagy tiltása. Az új égés gátlók reményeink szerint sem az emberi egészséget, sem a környezetet nem veszélyeztetik.

Tárgyszavak: környezetvédelem; égés gátlók; halogénmentes; foszforvegyületek; műanyagadalék; gyártók.

Az műanyagokhoz kevert adalékok közül az égés gátlók iránti igények növekednek a legnagyobb mértékben, és ezek kutatása és fejlesztése változatlanul nagyon intenzív. Jelenleg évente kétfélmillió tonnát használnak fel ezekből az adalékokból, és évi 5%-os növekedéssel számolva 2021-re forgalmi értéküket 7,15 milliárd USD-re becsülik. Az egyre újabb készítmények kifejlesztését erősen ösztönzik az utóbbi években megjelent törvények és rendeletek, amelyek számos korábban nagy mennyiségben alkalmazott égés gátló használatát korlátozzák vagy rövid időn belül teljesen megtiltják. (Ilyen törvény pl. az elhasználódott elektromos és elektronikus eszközökből származó hulladéokra vonatkozó WEEE, a veszélyes anyagok korlátozására vonatkozó RoHS, a vegyi anyagok regisztrálására, engedélyeztetésére vagy korlátozására vonatkozó REACH.) *Ezek az új törvények csak olyan anyagok, közöttük olyan égés gátlók felhasználását támogatják, amelyek sem az emberi egészséget, sem a környezet épségét nem veszélyeztetik.* Emiatt egyre több halogénmentes égés gátló jelenik meg a piacon, de mivel a brómnál jobb hatásfokú égés gátló elemet mindmáig nem találtak, ha nagyon szükséges, a brómot polimervegyületbe építik, amely sokkal biztonságosabb, mint a korábbi brómtartalmú adalékok.

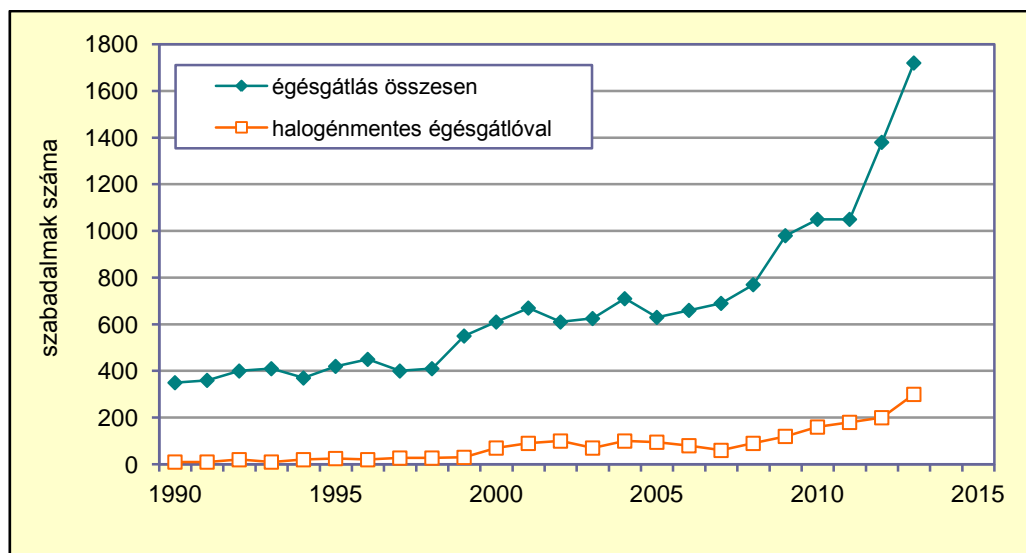
Az égés gátlók piacán gondot okozott az Evonik Industries cég esseni gyárában 2012 áprilisában pusztított tűz, amelynek nyomán hiánycikké vált a habosított polisztirol hőszigetelő anyagok legfontosabb égés gátlójaként nagy mennyiségben alkalmazott hexabrom-ciklododekán (HBCD) alapanyaga, a ciklododekatrién, ennek következtében maga a HBCD is, amelyet egyébként az ECHA (a REACH programot végrehajtó szervezet) „perzisztens”-nek (a természetben csak nagyon hosszú idő alatt lebomló) minősített, és amelyet emiatt 2015 augusztus 21. után csak külön engedéllyel szabad felhasználni. Mindkét ok hozzájárult ahhoz, hogy lázasan kutassák ennek az égés gátlónak a helyettesítésére alkalmas vegyületeket.

A megoldást ebben az esetben is az 1000 Daltonnál nagyobb molekulatömegű brómtartalmú polimer égés gátlók jelenthetik, amelyek némelyikében akár 70% bróm is

lehet, és amelyekben a brómatomok legtöbbször az SBS kettős kötéseivel reagáltak. Ilyen brómtartalmú polimer égésgátlókat sztirolpolimerekhez és poliolefinekhez az Albemarle (Baton Rouge, Louisiana, USA) *GreenAmor*, a Great Lakes Solutions (West Lafayette, Indiana, USA) *Emerald 1000* és az Israel Chemicals (ICL, Beer-Sheva, Izrael) *Polyquel* márkánévvel kínál. Meg kell jegyezni, hogy ezek a készítmények sem bomlanak le rövid idő alatt a környezetben.

A halogénmentes égésgátlók között egyre népszerűbbek az ún. *felhabosodó típusok*. Ezek valamilyen könnyen szenesedő komponenst (pl. keményítőt), savképzőt (pl. ammónium-polifoszfátot) és habosítót (pl. melamint) tartalmaznak. Égésgátló hatásuk azon alapszik, hogy 250 °C felett a habosodás révén térfogatuk a sokszorosára növekszik, és a védendő műanyag felületén szén réteget képeznek, amely elzárja a felületet az oxigéntől és megakadályozza a hőbomlás következtében képződő esetleges éghető gázok kiszabadulását a réteg alól. Ilyenek a Clariant (Muttenz, Svájc) kínálatában *Exolit AP*, a Thor GmbH (Speyer, Németország) kínálatában *Aflammit PCI 202* márkánéven szerepelnek.

Az 1. ábrán látható, hogy 2008 után ugrásszerűen megnőtt a csökkentett éghetőségű műanyagokra benyújtott szabadalmi igények, ill. az igényekre megadott szabadalmi oltalmak száma. A halogénmentes változatokban a hatóanyag legtöbbször foszfortartalmú vagy szervesetlen (alumínium-hidroxid, magnézium-hidroxid) égésgátló. Figyelemre méltó, hogy 2013-ban a benyújtott szabadalmi igények 60,8%-át kínai nyelven, 17,5%-át japánul, 6,7%-át koreaiul fogalmazták meg. Angol volt a kérelmek 10,7%-a, német mindössze 2,8%-a, annak ellenére, hogy az égésgátlót gyártó vezető cégek székhelye nem Ázsiában található.



1. ábra Csökkentett éghetőségű műanyagokra bejelentett szabadalmi igények, ill. megkapott szabadalmi oltalmak 1990-2013 között

A szabadalmak számát tekintve nem meglepő, hogy Kínában az égésgátlók gyártása is erőteljesen növekszik. A kínai CCM (Kanton) 2007 óta évente 15%-kal növeli

termelését, amely 2011-ben 600 ezer tonna volt, a világ égésgátló-felhasználásának egyharmada. Ebből Kína 400 ezer tonnára tartott igényt, a többit exportálta.

A növekedő igények és a korszerűbb gyártmányok következtében az égésgátlók ára meredeken növekszik. A 2005-ös árakhoz képest egyedül a nitrogéntartalmú égésgátlók ára stagnált vagy csökkent (3-4 EUR/kg-ról 2,5-3 EUR/kg-ra), a foszfortartalmúak ára 2012-ig legalább duplájára (1,8-2,5 EUR/kg-ról 4-6 EUR/kg-ra) nőtt, a brómtartalmúak háromszorosára (2,1-4,4, EUR/kg-ról 6,1-6,4 EUR/kg-ra), a fogyófelben lévő antimontartalmúak ára 2,3-2,5 EUR/kg-ról 8,2-8,4 EUR/kg-ra emelkedett. A széles körben alkalmazott, alumínium-oxidra alapozott típusokat pedig 2005-ben még 1 EUR/kg alatt adták, 2012-ben már 2 EUR/kg-nál többet kértek értük, de ezzel együtt is ezek még mindig a legolcsóbbak.

Az elmúlt években kifejlesztett új égésgátlókkal számos korábban alkalmazott, de ma már korszerűtlennek vagy veszélyesnek ítélt égésgátlót lehet helyettesíteni. Ennek fő hasznélvezője a villamos- és elektronikai ipar lesz, ahol szinte minden alkatrésznek ki kell elégítenie az iparágban meghonosított éghetőségi vizsgálatok követelményeit. Ezek az eredetileg *UL 94* szabvány szerinti V-0, V-2 vagy V-1 fokozat (hazai szabvány *MSZ EN 60695-10-11:2014*), a kúszóáram-szilárdság (CTI, comparative tracking index, hazai szabvány *MSZ EN 60112:2003*) és az izzóhuzalos gyulladás hőmérséklet (GWIT, glow wire ignition temperature, hazai szabvány *MSZ EN-2-10:2014*).

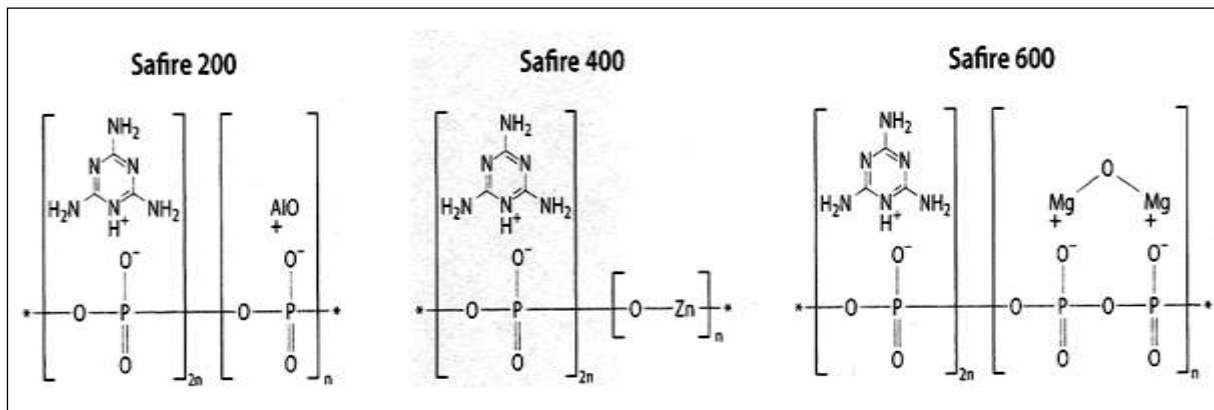
A következőkben – a teljesség igénye nélkül – bemutatjuk a különböző műanyagfajtákhoz ajánlott korszerű (köztük számos halogénmentes) égésgátló adalékokat.

Poliamidok

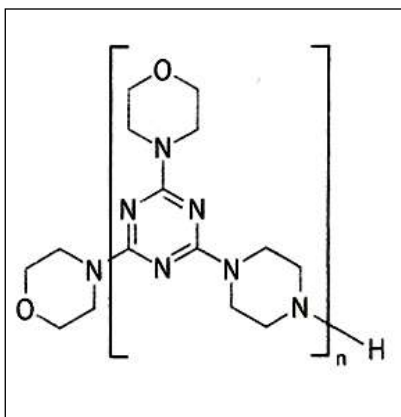
A műszaki műanyagként használt csökkentett éghetőségű poliamidok 50%-a a jövőben valószínűleg halogénmentes termék lesz. Az ilyen fajta üvegszálalás PA66 a villamos- és elektronikus ipar számára különösen fontos alapanyag. Égésgátlására jól beváltak a Clariant SE *Exolit OP* márkanevű szerves foszfinátalapú termékeinek [első sorban az alumínium-(dietyl-foszfinát), röviden DEPAL] melamin-polifoszfátokkal [röviden MPP, pl. a BASF SE (Ludwigshafen, Németország) *Melapur 200* jelzésű vagy a Chemische Fabrik Budenheim KG (Budenheim, Németország) *Budit 3141* jelzésű termékével] készített kombinációi.

Időközben más melaminszármazékok is megjelentek a piacon, amelyek alkalmazása az MPP-hez képest műszaki vagy gazdasági előnnyel járhat. Ilyenek a belgiumi Floridienne Chimie SA (Ath) *Safire* márkanevű melamin-fém-foszfátjai (2. ábra). A *Safire 400* kevés cink-borátot is tartalmaz, amely a DEPAL-lal szinergetikus hatást fejt ki. Ezért jobb az égésgátló hatása, mint a DEPAL/MPP kombinációé, és ha belőle mindössze 15%-ot PA66-ba kevernek, elérhető a 0,8 mm vastag polimermintá *UL 94* szabvány szerinti V-0 éghetőségi fokozata és 600 V-os kúszóáram-szilárdsága (CTI értéke). Emellett az égéskor kevesebb füst is képződik, emiatt a vasúti járművekre vonatkozó szabvány (hazai változata: *MSZ EN 45545-2:2013*) szerint kielégíti a HL3

kategóriát. A *Safire 600* jellemzője a magas (>350 °C) hőállóság, ezért a részlegesen aromás poliamidokba is bekeverhető.



2. ábra A *Safire* családba tartozó melamin-fém-foszfátok kémiai felépítése



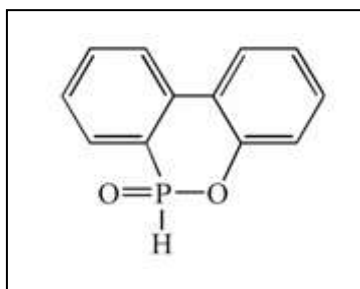
3. ábra Az *MCA PPM Triazine HF* képlete

Az MPP organikus foszfinátokkal szinergetikus másik alternatívája lehet az MCA Technologies GmbH (Biel-Benken, Svájc) *MCA PPM Triazine HF* adaléka (3. ábra). A darmstadti Fraunhofer LBF intézetben kimutatták, hogy az üvegszálal PA6-hoz kevert DEPAL/MCA kombináció rendkívül rövid égési időt eredményez.

Ha a poliamidokba foszfinátok mellett a WilliamBlythe Ltd. (Lancashire Egyesült Királyság) *Flamtard S* jelű cink-sztannátját is bekeverik, csökken a füstképzés és a feldolgozógépet kevésbé veszélyezteti a korrózió.

A Clariant cég *Exolit 1400* jelzéssel ugyancsak kifejlesztett egy új szinergetikus adalékot a DEPAL mellé, amelynek magas a hőállósága. Ezt különösen a nagy sebességgel végzett fröccsöntéshez ajánlják.

A *Safire* család legújabb tagja, a *Safire 3000* jó hatásfokához már nincs szükség szerves foszfinátokra. A Floridienne cég meglévő *Safire* égésgátlóit ebben egy DOPO származékkal társította (DOPO = 9,10-dihidro-9-oxa-10-foszfá-fenantrén-10-oxid, 4. ábra). Ez a kombináció már szinte egyáltalán nem okoz korróziót, amely a halogén- és foszfortartalmú adalékokat tartalmazó műanyagok feldolgozásakor fenyegeti a gépet. Az Albemarle Corporation *XP-7866* jelű kísérleti terméke egy erősen hőálló DOPO-dimer.



4. ábra A DOPO képlete

Hőre lágyuló poliészterek és a polikarbonátok

A villamos- és elektronikai iparban alkalmazott hőre lágyuló poliészterek, elsősorban a poli(butilén-tereftalát) (PBT) szokásos égésgátlói a szerves foszfinátok és bizonyos nitrogénvegyületek kombinációi. Vannak azonban új, hatékonyabb megoldások is.

A Clariant *Exolit OP 1240* jelű termékét pl. MPP-vel vagy nanoméretű fém-oxiddal, de még hatásosabban melamin-cianuráttal (pl. a BASF *Melapur MC*-jével) vagy böhmittel [pl. a Nabaltec AG (Schwandorf, Németország) *Apyral AOH*-jával] lehet kombinálni, a szokásos eljárásoknál olcsóbban. Az *Exolit 1260* összetételét a cég nem közölte, de állítása szerint általa egy 30% üvegszálát tartalmazó PBT 0,4 mm-es vastagságban elérheti az *UL 94 V-0* éghetőségi fokozatot, az 575 V CTI és a 775 °C GWIT értéket. Az alkalmazott égésgátlók hatását a PBT tulajdonságaira az 1. táblázat érzékelteti.

1. táblázat

Egy 30% üvegszálát tartalmazó csökkentett éghetőségű PBT néhány tulajdonsága az alkalmazott égésgátló függvényében

Égésgátló	Szakadási nyúlás, %	GWIT, °C	CTI, V
Exolit OP 1240 + MPP*	2,0	750	550
Exolit OP 1260*	2,6	775	575
Hagyományos brómos égésgátló + antimon-trioxid	2,4	700	225

* halogénmentes.

A *Safire 600*-zal az MPP-nél könnyebben lehet elérni az *UL 94 V-0* éghetőségi fokozatot (öregítés után, 1,6 mm vastag próbatesten) és az 575 V-os kúszóáram-szilárdságot. További lehetőség az FRX Polymers (Chelmsfor, MA, USA) *Nofia* márkanevű polifoszfonátjának alkalmazása, amely különösen az izzóhuzalos gyulladáspontot (GWIT) növeli. A hagyományos nitrogénvegyületek helyett *MCA PPM Triazine HF*-fel is jó eredményeket lehet elérni.

Üvegszálás PBT éghetőségének csökkentésére ajánlanak még szerves foszfinátokat, pl. alumínium-hipofoszfítot (ilyen az Italmatch Chemicals S.p.a., Genova, Olaszország *Phoslite* márkanévű teméke). Ez nitrogéntartalmú szinergetikus adalékkal (*Phoslite B65 AM*) a szerves foszfinátokkal szemben 600 V-nál magasabb kúszóáram-szilárdságot eredményez, igaz gyengébb *UL 94* szerinti éghetőségi fokozattal.

A BASF SE *Ultradur B4450 G5* márkanévvel forgalmaz egy 25% üvegszálát tartalmazó csökkentett éghetőségű PBT-t, amelyből a franciaországi ABB (Lyon) a francia vasúti kocsik számára egyenáramú kontaktorokat (védőkapcsolókat) gyárt. A kérdéses PBT ugyanis kielégíti a francia vasutakra vonatkozó *NF F 16-101* szabvány szigorú követelményeit. Csekély füstképzése révén eléri az I3F2 fokozatot. A polimerrel érintkező fém alkatrészek nedves, meleg környezetben is csak nagyon csekély mértékben korrodálnak. Az *Ultradur B4450 G5* PBT kúszóáram-szilárdsága eléri a 600 V-ot, emiatt az egyre kisebb méretű villamos alkatrészekben is megbízhatóan gátolja a kúszóáram kialakulását. A polimert világos színekben is tudják szállítani. Lézerrel írható, a letörölhetetlen felirat megfelelően kontrasztos.

A Lati S.p.A (Vedano Olona, Olaszország) ugyancsak forgalmaz vörösfoszfor- és halogénmentes PBT-t *Later* márkanévvel. A *Later 4 G/30-V0HF1* jelzésű termék 30% üvegszálát tartalmaz, a *Later 4 V0HF1*-ben nincs erősítőszál. Az üvegszálás PBT kúszóáram-szilárdsága 575 V, GWIT értéke 1 és 2 mm-es vastagságban 960 °C.

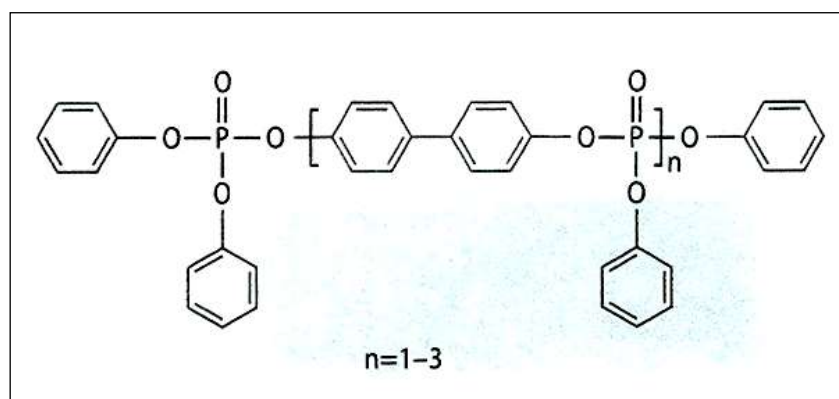
A csökkentett éghetőségű PA- és PBT-szálakat (*Trevira CS*, *Toyobo Heim*) hagyományosan foszfortartalmú disavakkal kokondenzálják. A fejlesztés fázisában van egy eljárás, amelyben a PET vagy a PA polimert szálhúzáskor közvetlenül keverik egy foszfortartalmú polimerrel. A hatóanyag a Schill+Seilacher GmbH (Hamburg, Németország) *Ukranol FR 80* vagy az FRX Polymers *Nofia* márkanévű terméke. Ha ez az eljárás beválik, kiválthatja a körülményes kokondenzálást és rugalmasabbá teheti a csökkentett éghetőségű szálak gyártását. Az első kísérleti gyártást az Ems-Chemie Holding AG-nél (Dornat-Ems, Svájc) végezték. Az *Ukranol FR 80* az ömledékragasztókhöz is ideális égésgátló.

A csökkentett éghetőségű polikarbonátokban és keverékekben a foszfortartalmú biszfenol-A kiváltása a fejlesztők fő célja. Egyik lehetőség egy 4,4'-dihidroxi-bifenil alapú szilárd foszfát alkalmazása, amelyet az Adeka-Palmarole SAS (Mulhouse, Franciaország) szállít *ADK Stab FP 800* márkanéven (5. ábra). Bifenilegysége és oligomerjellege miatt ennek az adaléknak magas a hőállósága és gyenge az illékony-sága, emellett nem rontja a PC átlátszóságát. Ha 0,8 mm-es vastagságban akarják az *UL 94* szerinti V-0 éghetőségi fokozatot elérni, a polimerhez 3,5%-ot [+0,3% poli(tetrafluor-etilént) (PTFE-t)] kell belőle hozzákeverni. A (PC+ABS) keverékek mechanikai tulajdonságai és hőállósága ezzel az égésgátlóval jobbak, mint a hagyományos rendszert tartalmazó változatoké.

Az Italmatch cég polikarbonátokhoz *Phoslite B85CX* nevű égésgátlóját kínálja, amelyből már 5–8% szavatolja a V-0 fokozatot, és csepegést gátló PTFE adagolásával a szükséges koncentráció tovább csökkenthető. Ugyanezt az égésgátlót az Italmatch mesterkeverék formájában is forgalmazza *Phoslite MB9645* jelzéssel. További lehetőség a PC és PC-keverékek éghetőségének mérséklésére az *SPB-100* alkalmazása

(gyártja Otsuka Chemical Co., forgalmazza a Hebron S.A., Barcelona, Spanyolország). Erre a polimer fenoxi-foszfazénre a csekély nedvességfelvétel és a magas hőstabilitás jellemző.

Az FRX Polymers *Nofia CO3000* nevű terméke olyan átlátszó foszfonát-kopolimer, amely már 0,4 mm-es vastagságban is eléri az *UL 94 V-0* fokozatot.



5. ábra A polikarbonátok éghetőségének csökkentésére ajánlott ADK STAB FP-800 képlete

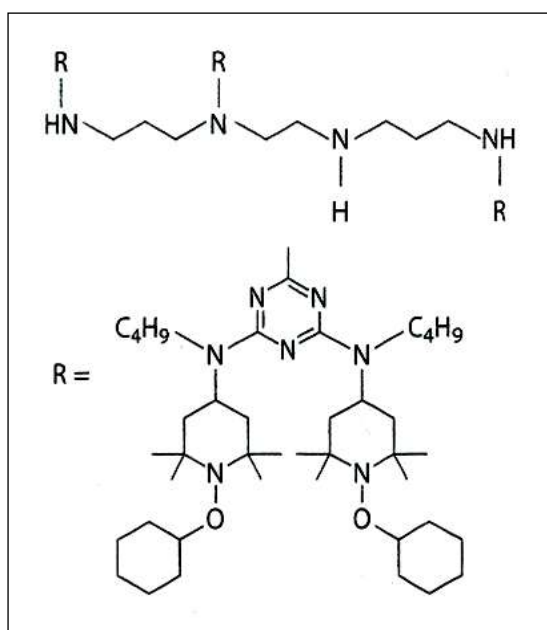
Csökkentett éghetőségű poliolefinek viszonylag kis égésgátló-koncentrációval

A csökkentett éghetőségű polipropilének alkalmazásakor bizonyos helyeken az *UL 94 V-2*, más helyeken a *V-0* éghetőségi fokozat a követelmény. A fejlesztők arra törekszenek, hogy ezeket a fokozatokat szinergikus hatású adalékok segítségével minél kevesebb égésgátló hozzákeverésével ériék el.

Halogénmentes csökkentett éghetőségű PP-k előállításához hosszú évek óta ammónium-polifoszfátot (APP) használnak (pl. a Clariant *Exolit AP* vagy a Budenheim *Budit* márkanévű termékét), gyakran pentaeritrittel kombinálva. Ebből a kombinációból 30% szükséges a *V-0* fokozat eléréséhez. Ha az APP-hez *MCA PPM Triazine HF*-et adagolnak 4:1 arányban, az adalékmennyiség csökkenthető, egyúttal rövidebbé válik az égés időtartama és mérséklődik a füstképződés. A jobb hatások a morfolincsoportnak köszönhető, amely erősíti a felhabosodást és a kokszképződést. A szükséges APP mennyisége *Exolit AP 766*-tal vagy *Budit 3167*-tel is kisebbíthető.

Egy foszfátészter és cink-oxid keverékével (márkanéve *ADK STAB FP-2200*) is elérhető ez a cél, Ebből 18%-ot (+0,2% PTFE csepegésgátlót) kell a PP-hez keverni a *V-0* fokozat elérésére. A rendszer előnye, hogy nagyon jó fényállóságot kölcsönöz a PP-nek, amely hőregítés után sem színeződik el. A fényállóság vizsgálatok az *ADK STAB FP 2000* adalékot tartalmazó PP próbatestek felületén a repedezésképződés 2079 óra után indult meg; az APP-vel égésgátló mintákon ez a jelenség 843, hagyományos brómtartalmú égésgátló mintákon 158 óra után volt észlelhető.

További lehetőség a PP és más poliolefinék éghetőségének mérséklésére a pirofoszforsav egy sójának adagolása, amelyet *Zuran 808.3* néven a Chitec Technologies gyárt és a Raimund Müller GmbH & Co KG (Prisdorf, Németország) forgalmaz.



6. ábra A *Flamestab NOR 116* képlete

A Ciba Specialty Chemicals (jelenleg BASF SE) 1999-ben *Flamestab NOR 116* márkanéven (6. ábra) egészen új elv alapján működő égésgátlót kezdett forgalmazni fólia vagy szál formájú PP és más poliolefinék éghetőségének csökkentésére. Hatása azon alapszik, hogy tűz esetén a polimer nagy sebességgel lebomlik, és nagy sebességgel „visszavonul” a tűz körzetéből. A hatóanyagban lévő, térbelileg gátolt amincsoport (HALS) révén ez az adalék a polimerek fényállóságát és hosszú időtartamú hőállóságát is növeli.

Poliolefinből készített szálak, nem szőtt textilek, fóliák égésgátlója lehet az *Aflammit PCO 900* (korábbi nevén *Aflammit TL 1260*). Ez ciklikus foszfonát, gyártója a Thor GmbH. A cég etilén-

diamin-foszfát alapú égésgátlói az *Aflammit PCO 123* és *PCO 234*, továbbá a nitrogént és foszfort tartalmazó *Aflammit PCO 700* és *800*.

Nagyon kevés halogént tartalmazó hipofoszfítból (pl. az 1% halogént tartalmazó *Phoslite B631C*-ből) pl. már 1% elegendő egy 1,6 mm-es vastagságban *UL 94 V-2* éghetőségi fokozatú PP kopolimer előállításához; ha ebben magas a polietiléntartalom, vagy ha üvegszálakat tartalmaz, valamennyivel több (~3%) adalék szükséges ehhez.

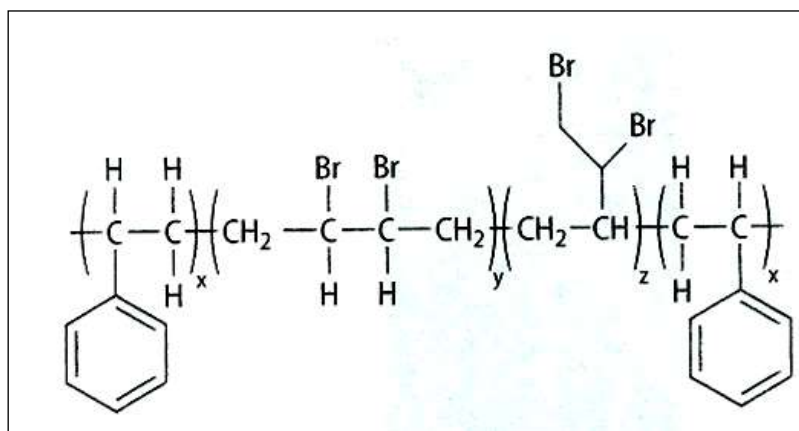
A polietilén legfontosabb égésgátlója változatlanul a szervesetlen alumínium-hidroxid (más néven alumínium-trihidrát, *ATH*). Ha mindenképpen szerves hatóanyagot akarnak alkalmazni, *ADK STAB FP 2000*-rel lehet próbálkozni, de ebből 30%-nál többet kell a polimerhez adni.

Etilén/vinil-acetát (EVA) kopolimerekhez a Nabaltec AG (Schwandorf, Németország) szilánnal módosított *ATH*-jét, az *Apyral 40HSI*-t ajánlják, amellyel javítható a keverék nyúlása, a szilántartalom okozta hidrofób jelleg pedig késlelteti a nedves, meleg környezetben az öregedést. Az alumínium-hidroxid határfoka hipofoszfittal (pl. *Phoslite B85 AX*-szel) növelhető.

A Fraunhofer LBF (Darmstadt, Németország) kutatói egy imideken alapuló rendszert fejlesztettek ki, amelyet gyökforrásként lehet alkalmazni a szokásos foszfortartalmú égésgátlókkal együtt. A kutatók célja, hogy ezzel a rendszerrel már <10% hozzáadásával elérjék 1,6 mm-es vastagságban a PP *UL 94* szerinti V-0 éghetőségi fokozatát.

Hőre lágyuló habok és elasztomerek

Az extrudálható és habosított polisztirolok legfontosabb égésgátlója eddig a már korábban említett hexabrom-ciklododekán (HBCD) volt, amelyből évente kb. 20 000 tonnát használtak fel. Ezt az égésgátlót az Európai Vegyi Ügynökség (az EU vegyipari törvénye, a REACH levezenylője) 2008-ban „komoly aggodalomra okot adó” anyagnak minősítette, és használatát 2015 utántól megtiltotta. Az Albemarle, az ICL Industries és a Chemtura (El Dorado, Arkansas, USA) gyártókapacitásait ezért átállította egy brómozott blokk-kopolimer (BrPBPS) előállítására, amely brómozott polibutadién- és polisztirolblokkokból épül fel (7. ábra). Polimerszerkezete miatt ez az adalék nem tud feldúsulni az élő szervezetekben, és a HBCD-vel azonos koncentrációban annál kicsit nagyobb az égésgátló hatása. Sztiroloblokkjai révén jól összefér a polisztirolokkal. Bomlási hőmérséklete hasonló a HBCD-éhez.



7. ábra A brómozott blokk-kopolimerek kémiai felépítése

Több szabadalmi kérelmet adtak be extrudálható polisztirolok halogénmentes égésgátlására. Az égésgátló hatás a beadványok szerint egy meghatározott hőmérsékleten bomló szerves foszforvegyület és egy S-S csoportokat tartalmazó kénvegyület gázfázisban megvalósuló szinergikus kölcsönhatásán alapul.

Az ATH felületmódosítása lehetővé teszi, hogy ennek szekunder tulajdonságait is tudatosan kihasználják. Ha szilikonelasztomerekhez módosítatlan ATH-t (pl. a Nabaltec *Apyral 40CD*-jét) kevernek, az elasztomer jobban nyúlik, de ha vinilszilánnal felületkezelt *Apyral 40 VS1*-et adnak hozzá, szakítószilárdsága javul. Az *Apyral VS1* ATH szemcséinek felületét poláros csoportokat nem tartalmazó szerves szilánnal kezelik, ezért az ilyen adalékkal kevert hőre lágyuló poliuretánelasztomerek különösen jól nyúlnak. Az *UL 94 V-0* éghetőségi fokozat (3 mm-es vastagságban) eléréséhez 60%-ot kell bevinni.

A poliuretánhabok éghetőségét hagyományosan *klór-alkil-foszfatokkal* csökkentették, amelyeknek egyúttal lágyító hatása is van. Mivel a *tris(2-klór-etil)foszfátot*

(TCEP) rákkeltőnek, mutagén hatásúnak és toxikusnak minősítették, áttértek a *tris(monoklór-propil)foszfát (TCPP)* alkalmazására. Ennek nagyobb illékonysága miatt hátránya az erősebb kipárolgás, gépkocsikban az ún. „fogging”. Elkerülésére a Clariant egy halogénmentes foszfátot (*Exolit OP 560*) ajánl a lágy PUR habokhoz. Ez az adalék reaktív csoportot tartalmaz és a hab térhálósodása alatt beépül a polimerhálóba, ahonnan nem tud kipárologni.

A legújabb közleményekben PUR-habokhoz egy DOPO-alapú égésgátlót – etilénhidakat tartalmazó DOPO-amidátot – ajánlanak. Ebből 5%-ot kell a hab anyagába keverni, hogy elérje az *UL 94 HB* vizsgálati eljárás szerinti HB-1 éghetőségi fokozatot.

Hőre keményedő gyanták

Üvegszálalás epoxigyantából nyomtatott áramköri lapokat, öntőgyantából pedig különféle villamos és elektronikus alkatrészeket gyártanak. Mindkét alkalmazási területen csökkentett éghetőségű gyantával dolgoznak, hogy rövidzárlatkor vagy meghibásodáskor megelőzzék a tüzet. Az epoxigyanták hagyományos égésgátlója a tetrabrom-bisfenol-A (*TBBPA*), amely kikeményedéskor beépül a térhálós szerkezetbe. A japán Sanko Co. Ltd. halogénmentes égésgátlóként vezette be a *TBBPA* helyett a DOPO-t, amelyet ugyancsak a gyantához kevernek térhálósítás előtt, és abba beépül, de monofunkciós jellege miatt csökkenti a kikeményedett gyanta T_g -értékét.

2. táblázat

Szinergetikus hatású égésgátló-keverékeket tartalmazó epoxigyanta,
ill. novolak-epoxigyanta néhány jellemzője

Gyanta→	Epoxigyanta, (DGEBA/DICY)				Novolak-epoxigyanta DEN 438 (Dow/DICY)			
	UL 94 4 mm	P-tart. %	Égésgát- ló, %	T_g °C	UL 94 4 mm	P-tart. %	Égésgát- ló, %	T_g °C
DOPO	V0	1,6	11,2	155	–	3,0	20,9	93
DOPO + MPP (1:1)	V0	2,1	6,5+6,5	157	V0	3,0	9,5+9,5	110
DOPO+30% ATH	V0	0,4	2,8	168	V0	1,5	10,5	113
DXM	V0	1,0	8,7	174	V0	2,25	28,2	137
DXM-11+MPP (1:1)	V0	0,9	5,2+5,2	179	V0	1,75	7,9+7,9	143
DXM-11+15% MPP					V0	0,3	3,5	140
DXM-11+30% ATH	V0	0,8	7,0	171	V0	1,25	14,5	139

Meg kell jegyezni, hogy a nyomtatott áramköri lapokhoz felhasznált égésgátlók iránti igény az utóbbi időben csökkent, mert a veszélyes anyagok kezelésére vonatkozó RoHS törvény az ilyen lapok forrasztását Európában csak ólommentes technikával

engedélyezi. Ehhez az áramköri lapok Tg értékét az ólomtartalmú forrasztóanyag alkalmazásakor elegendő 135 °C-ról 170 °C-ra kell növelni. Ezért epoxigyanta helyett a lapokat egyre inkább novolakból (rövid polimerláncú fenolgyantából) vagy részben novolak térhálósítóval készítik, amely sűrűbb térhálót képez. Az ilyen gyantához kevesebb égésátlót kell adni. Azt is észlelték, hogy a DOPO és származékai szinergetikus hatást fejtenek ki szilárd égésgátlókkal (ATH, böhmit, MPP), ami által az adalékrendszer mennyisége tovább mérsékelhető (2. táblázat).

Elektronikus komponensek tokozásához használt epoxigyantákhoz DOPO mellett ennek benzokinonnal képezett adduktumát (DOPO-HQ) lehet hozzákeverni. Emellett kereskedelmi forgalomban lévő számos reaktív foszforvegyületet is kínálnak erre a célra. Ilyen pl. a *Fyrol PMP* (ICL-CP), az *Exolit EP 150* és *EP 200* (Clariant). A tetrakis(DOPO-metil)biszfenol-A új szabadalmaztatott égésgátló, amelyet elsősorban ázsiai igények kielégítésére szánnak.

A villamos- és elektronikai ipar mellett a járműgyártásban növekedő mennyiségben felhasznált szállal erősített műanyagoktól is elvárják, hogy ne legyenek tűzveszélyesek. Repülőgépek belső terének kiképzésére pl. DOPO-tartalmú novolakot (a Schill + Seilacher Struktol cég *Polydis VP* termékét) és *böhmitet* használtak. Különösen jó égésgátló hatást értek el, ha DOPO-sav melaminsóját böhmittel vagy MPP-vel kombinálták.

Összeállította: Pál Károlyné

Pfaendner, R.; Döring, M.: Brände umweltfreundlich vermeiden = Kunststoffe, 104. k. 8. sz. 2014. p. 71–76.

Sicherheit für die Eisenbahn = Kunststoffe, 104. k. 11. sz. 2014. p. 95.

Later – Halogen and red phosphorous free reinforced PBT = www.lati.com

Flammschutzmittel = 13.07.2012.KI 2117 [222520-0]