



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **328520**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C08L 77/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20044760	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2004.11.03	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2004.11.03	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2006.05.04		
(45)	Meddeit	2010.03.08		
(73)	Innehaver	Elkem AS, Postboks 5211 Majorstua, 0303 OSLO, Norge		
(72)	Oppfinner	Gerd Schmaucks, Dvalås 43, Ålo, 4640 SØGNE, Norge		
		Jan Olaf Roszinski, Ausvigheia 92, 4640 SØGNE, Norge		
(74)	Fullmektig	Magne Vindenes, c/o Elkem AS, Patentavdelingen, Postboks 8040 Vågsbygd, 4675 KRISTIANSAND S, Norge		

(54)	Benevnelse	Polyamidplast med høy flammemotstandsdyktighet og god prosesserbarhet
(56)	Anførte publikasjoner	US 4301060 A , WO 03104317 A1 , WO 00027911 A1 , US 5707734 A
(57)	Sammendrag	

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører konstruksjonsplast med en høy flammemotstandsdyktighet og en god komponent prosesserbarhet hvor konstruksjonsplasten inneholder microsilica som et flammehemmende middel og som et prosesseringsmiddel.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører polyamid høystyrke konstruksjonsplast
5 med en forbedret flammemotstandsdyktighet.

Teknikkens stilling

Konstruksjonsplast har en vid bruk i flere høystyrkeanvendelser på grunn av
dens spesifikke egenskaper så som termisk stabilitet, høy slagfasthet og høy
10 strekkstyrke. Konstruksjonsplast har imidlertid også ulemper slik som vanskelig
prosessering, høy vannabsorpsjon og høy brennbarhet.

Konstruksjonsplast er termoplaster som har mekaniske, kjemiske og termiske
egenskaper, god dimensjonsstabilitet og er anvendbar for bruk under betingelser
15 hvor det kreves høy slagstyrke, temperatur eller fuktighet. De inkluderer
acetater, polykarbonater (PC), polyfenylsulfider, polysulfoner, modifiserte
polyfenylenoksider, polyimider, polyamider (PA), polybutylentereftalat (PBT),
acrylnitrilbutadienstyren (ABS), flytende krystallpolymerer (LCP), etylenvinyl-
acetatkopolymer (EVA) og andre plaster som anvendes for konstruksjonsformål.

20 For å forbedre flammemotstandsdyktigheten av konstruksjonsplast benyttes det
organiske forbindelser inneholdende halogen og fosfor eller rødt fosfor. Disse
tilsetningsmidlene har imidlertid noen alvorlige ulemper. Ved brann frigjøres
giftige og korrosive gasser som kan skade både personer og miljø. I tillegg
25 reduseres de mekaniske egenskapene og prosesserbarheten av
konstruksjonsplasten. Også ikke-giftige tilsetningsmidler så som aluminium-
trihydrat, magnesiumhydroksyd og glassfiber benyttes for å forbedre flammemot-
standsdyktigheten av konstruksjonsplast, men selv om de ikke er giftige, kan de
skade de mekaniske egenskapene og prosesserbarheten av konstruksjons-
30 plasten.

For å beholde de mekaniske egenskapene tilsette fyllstoffer så som talk,
wollastonitt eller fibre som glassfiber eller karbonfiber til polymeren som

anvendes ved fremstilling av konstruksjonsplast, men tilsetning av disse materialene fører til andre negative effekter. En slik negativ effekt er at viskositeten av polymerkompounden øker sterkt hvilket gir en redusert prosesserings-hastighet. Optimalisering av polymerkompoundegenskapene og prosesserings-egenskapene og egenskapene for disse konstruksjons-plastkompoundene er derfor meget vanskelig.

Fra patent nr. US 4310360 er det kjent å benytte microsilica som fyllstoff i PVC og i andre termoplaster, men ikke i konstruksjonsplast. Fra WO03/104137 er det kjent elastomere forbindelser som har et høyt innhold av konvensjonelle fyllstoffer og har tilsats av microsilica som forbedrer prosesserbarheten. WO02/27911 beskriver bruk av en blanding av kalk og microsilica for å forbedre slagfasthet og styrke av termoplastiske materialer. Fra US patent nr. 5707734 er det kjent flammemotstandsdyktige komposittmaterialer omfattende en polymer og glassfiber som er belagt med "fumed silica". Belegging av glassfiber med "fumed silica" er imidlertid et prosesstrinn som vesentlig øker kostnaden for komposittmaterialet.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Ved den foreliggende oppfinnelse er man kommet fram til polyamid konstruksjonsplast med en vesentlig øket flammemotstandsdyktighet samtidig som prosesserbarheten av polymerkompound og de mekaniske egenskaper av konstruksjons-plasten blir opprettholdt. Videre frigjøres ikke giftige eller korrosive gasser ved brann.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således polyamid konstruksjonsplast med en høy flammemotstandsdyktighet og god kompound prosesserbarhet, og er kjennetegnet ved at konstruksjonsplasten inneholder 25-50 vekt % glassfiber og 20 til 60 vekt % microsilica som et flammereduserende middel.

I henhold til en foretrukket utførelsesform inneholder konstruksjonsplasten 20 til 50 vekt % microsilica som flammereduserende middel.

I henhold til en annen utførelsesform inneholder konstruksjonsplasten en kombinasjon av en microsilica og konvensjonelle flammereduserende midler.

Uttrykket microsilica brukt i beskrivelsen og i kravene i foreliggende søknad er partikkelformet amorf SiO_2 fremstilt fra en prosess hvor silika (kvarts) reduseres til SiO -gass og hvor reduksjonsproduktet oksideres i gassfase til amorf silika. Microsilica kan inneholde minst 70 vekt % silika (SiO_2) og har en spesifikk densitet av 2,1-2,3 g/cm^3 og et spesifikt overflateareal av 15-50 m^2/g . Primærpartiklene er i det vesentlige kuleformede og har en midlere størrelse på ca. 0,15 μm . Microsilica er fortrinnsvis fremstilt som et koprodukt ved produksjon av silisium eller silisiumlegeringer i elektriske reduksjonsovner. Microsilica gjenvinnes på konvensjonell måte i posefilter eller i andre oppsamlingsapparaturer og kan prosesseres videre for fjerning av grove partikler, overflatemodifikasjon og annet.

Det har overraskende blitt funnet at tilsetning av microsilica vesentlig reduserer brennbarheten av polyamid konstruksjonsplast uten at det har negativ effekt på de mekaniske egenskapene av konstruksjonsplasten og uten at det reduserer prosesserbarheten av compoundet. I denne forbindelse er det særlig blitt funnet at microsilica gir en vesentlig bedre flammemotstandsdyktighet enn glassfiber selv om begge materialene er silisiumdioksidmaterialer. Det er videre blitt funnet at konstruksjonsplast i henhold til den foreliggende oppfinnelse ikke frigjør giftige eller korrosive gasser ved brann. Endelig er det blitt funnet at ved å benytte en kombinasjon av microsilica og andre kjente flammereduserende midler som aluminiumtrihydrat eller magnesiumhydroksid oppnås det en kombinert effekt på flammemotstandsdyktigheten av konstruksjonsplasten.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Eksempel 1

Polyamid konstruksjonsplast ble fremstilt fra en polyamidpolymer, PA6, levert av BASF.

Forskjellige mengder av microsilica ble tilsatt PA6 polymeren for å fremstille prøver A og B i henhold til oppfinnelsen.

- 5 To andre prøver, E og F, i henhold til oppfinnelsen ble fremstilt ved å tilsette forskjellige mengder av både microsilica og glassfibre. Grenseoksygenindeksen (Limiting Oxygen Index, LOI) ble målt i henhold til BS EN 4589-2:199 og glødende wire antennelsestemperatur (GWIT) av den fremstilte polyamidplast ble målt i henhold til BS EN 6095-2-13:2001. I tillegg ble bøyespenningsmodul og slagfastheten målt. For sammenligningsformål ble det fremstilt to prøver, C og D, av polyamidplasten som bare inneholdt glassfiber og som ble testet på samme måte som beskrevet ovenfor.

- 15 Sammensetningen av prøvene, grenseoksygenindeksen, glødende wire antennelsestemperatur, bøyespenningsmodul og slagfasthet er gitt i tabell 1.

Tabell 1

Prøve	PA6 vekt %	Micro- silica vekt %	Glass- fiber vekt %	LOI vekt %	GWIT °C	Bøye- spennings modul GPA	Slag- fasthet kJ/m ²
A	70	30	-	25,4	960 ¹⁾	4,01	9,7
B	80	20	-	25,2	960 ²⁾	3,62	10,6
C	70	-	30	20,6	Ikke bestått	8,22	83,3
D	50	-	50	22,6	Ikke bestått	13,88	96,2
E	30	20	50	27,1	960	15,89	28,2
F	30	40	30	29,5	960	13,10	16,9

1) Test i henhold til USA spesifikasjon: UL94 klasse V-0

- 20 2) Test i henhold til USA spesifikasjon: UL94 klasse V-1

Fra tabell 1 kan det ses at tilsetning av microsilica førte til en overraskende høyere flammemotstandsdyktighet enn tilsats av glassfiber selv om både microsilica og glassfiber er basert på silisiumdioksid. De mekaniske egenskapene kan bli ytterligere optimalisert ved å endre innholdet av microsilica og glassfiber. Videre kan det ses fra tabell 1 at prosesserbarheten ble forbedret

etter som prøvene E og F, som har et meget høyt innhold av glassfiber og microsilica, kunne prosesseres uten vanskeligheter.

Eksempel 2

- 5 Polyamidkonstruksjonsplast ble fremstilt fra en polyamid polymer, PA11, levert av Atofina.

Forskjellige mengder microsilica og glassfiber ble tilsatt til polymer for fremstilling av prøver nr. 1, 2 og 3 i henhold til oppfinnelsen og LOI, GWIT, bøyespenningsmodul og slagfasthet av de fremstilte polyamidprøvene ble målt. LOI og GWIT ble målt i henhold til standardene angitt i eksempel 1. For sammen-ligningsformål ble to prøver, nr. 4 og 5 uten microsilicatilsats, fremstilt. Sammen-setningen av prøvene og resultatene er vist i tabell 2.

15 **Tabell 2**

Prøve	PA11 vekt %	Micro- silica vekt %	Glass- fiber vekt %	LOI vekt %	GWIT °C	Bøye- spennings modul GPA	Slag- fasthet kJ/m ²
1	30	20	50	24,2	750	12,25	14,4
2	30	40	30	26,3	960	10,34	11,7
3	25	50	25	26,6	960	10,91	9,4
4	70	-	30	20,9	Ikke bestått	5,09	29,1
5	50	-	50	21,2	750	7,96	23,0

Fra tabell 2 kan man se den meget sterke økningen i flammemotstandsdyktighet for prøvene 1 til 3 som inneholder både microsilica og glassfiber sammenlignet med prøvene 4 og 5 som bare inneholder glassfiber. Det er meget overraskende at det var mulig å prosessere komponentet i eksempel 3 som kun inneholdt 25% polymer. Dette viser at tilsetning av microsilica forbedrer prosesseringsegenskapene av komponentet.

Krav:

- 5 1. Polyamid konstruksjonsplast med en høy flammemotstandsdyktighet og god prosesserbarhet, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyamiden inneholder 25 til 50 vekt % glassfiber og 20 til 60 vekt % microsilica som et flammereduserende middel og som et prosesseringsmiddel.
- 10 2. Konstruksjonsplast i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 20 til 50 vekt % microsilica.
3. Konstruksjonsplast i henhold til krav 1 eller krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder en kombinasjon av microsilica og konvensjonelle
- 15 flammereduserende midler.