

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 147598 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 2514/76

(51) Int.Cl.³: C 08 K 9/04
C 08 K 3/02

(22) Indleveringsdag: 08 jun 1976

(41) Alm. tilgængelig: 11 dec 1976

(44) Fremlagt: 15 okt 1984

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 10 jun 1975 FR 7518039

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC INDUSTRIES; 75 Paris 8 eme, FR.

(72) Opfinder: Jacqueline *Cerny; FR, Gilbert *Vivant; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Brandhæmmende middel til plastmaterialer baseret på rødt phosphor samt brandhæmmet plastmateriale indeholdende et sådant middel

DK 14/598 B

Den foreliggende opfindelse angår et brandhæmmende middel til plastmaterialer baseret på rødt phosphor samt et brandhæmmet plastmateriale indeholdende et sådant middel.

5 Rødt phosphor har foruden forskellige andre anvendelser, såsom overtræk til tændstikker, en udbredt anvendelse som brandhæmmende middel til plastmaterialer. Imidlertid er denne anvendelse begrænset af de farer, der er forbundet derved: forureningsrisiko og vanskeligheder ved at bearbejde plastmaterialet med sikkerhed. Det røde phosphor er
10 et særdeles godt brandhæmmende middel, idet det til en bestemt anvendelse kun er nødvendigt at anvende meget ringe mængder deraf i modsætning til f.eks. halogenderivater.

Endvidere fører anvendelsen af rødt phosphor i plastmaterialer til bedre mekaniske egenskaber, og plastmaterialernes elektriske egenskaber forringes ikke.
15

Fra fransk patentskrift nr. 2 052 784 er det kendt at anvende rødt phosphor i mængder på 0,5 til 15% som brandhæmmende midler i præparationer til støbning på basis af polyamider iblandet glasfibre.

20 Når man anvender rødt phosphor alene direkte i plastmaterialer til støbning, er der imidlertid den ulempe til stede, at det røde phosphor foreligger i form af partikler, og disse brænder let f.eks. i nærvær af varme overflader eller under indflydelse af tryk.

25 For at overvinde disse ulemper har man ifølge fransk patentskrift nr. 2 074 394 prøvet at inkorporere i det termoplastiske materiale, der eventuelt er forstærket med glasfibre, rødt phosphor imprægneret med en lactam indeholdende 4-12 carbonatomer, f.eks. caprolactam i en mængde
30 på 1-20% i forhold til polymerens vægt.

Denne fremgangsmåde har imidlertid den hovedulempe, at lactamerne er hygroskopiske, og at nærvær af vand i blandingen fremkalder dannelsen af det meget giftige phosphorhydrid, der spontant brænder i luft, især ved de temperaturer, hvor de polymere bearbejdes.

I tysk patentskrift nr 2 308 104 er beskrevet termoplastiske materialer brandhæmmet med rødt phosphor indeholdende metaloxider for at hindre frigivelse af phosphorhydrid under lagring ved stuetemperatur. Tilsætning af metaloxider er imidlertid ikke tilstrækkelig til at hindre frigivelse af phosphorhydrid dannet ved anvendelsen af høje temperaturer.

Det er derfor nødvendigt at finde et middel, der gør det muligt at anvende rødt phosphor uden risiko for frigivelse af phosphorhydrid grundet den anvendte temperatur eller på grund af nærværelse af små mængder vand i de anvendte polymere.

Det har overraskende vist sig, at dette kan opnås, hvis man til plastmaterialer anvender brandhæmmende midler af den i krav 1's indledning beskrevne art, og som er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

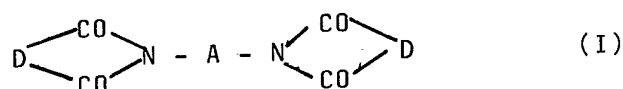
Sådanne brandhæmmende midler kan således eventuelt også indeholde indtil 100 vægt-% i forhold til det røde phosphor af et metaloxid, især valgt blandt oxider af kobber, zink, sølv, jern, antimon, vanadium, tin, titan eller magnesium.

De brandhæmmende midler anvendes i vægtmængder på 0,2-20% i forhold til plastmaterialet, især med henblik på opnåelse af formgivne emner. Opfindelsen angår også et sådant brandhæmmet materiale.

Ved rødt phosphor forstås alle allotrope farvede varieteter: rødt, violet eller sort phosphor, således som det sælges i handelen under benævnelsen rødt phosphor, og dette kan indeholde op til 3% metaloxider eller metalsalt som stabiliseringsmidler.

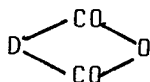
Det røde phosphor foreligger i form af partikler med en middeldiameter på mindre end 200 μ m og fortrinsvis mindre end 100 μ m. Anvendelsen af pulver med nogle få μ m i diameter gør det muligt at brandhæmme vævede artikler til tekstil anvendelse.

Egnede organiske materialer b) er N,N'-bis-imider med den almene formel:



hvor D og A har den i krav 1's kendetegnende del anførte betydning og hvor gruppen $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{D} \quad \quad \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array}$ fortrinsvis stammer fra en maleinsyregruppe.

Andre egnede organiske materialer b) er præpolymere opnået ved omsætning mellem et bis-imid med formlen (I) og en diamin med højst 30 carbonatomer. Sådanne produkter er omtalt i FR patentskrift nr. 1 555 564 (GB patentskrift nr. 1 190 718). I formel (I) er D afledt af et anhydrid af en ethylenisk dicarboxylsyre med den almene formel



der fortrinsvis er maleinsyreanhydrid eller dichlormaleinsyreanhydrid.

Afhængigt af de organiske materialers fysiske tilstand kan de aflejres på fosforpartiklernes overflade på enhver kendt måde, og hvis de er faste, kan de blandes grundigt i form af to pulvere ved hjælp af enhver kendt metode
5 til homogenisering af pulvere.

Det er endvidere kendt, at tilsætning af metaloxider eller metalsalte stabiliserer rødt phosphor, der solgt i handelen normalt indeholder sådanne forbindelser. Tilsætning af metaloxider, der gør det muligt at mindske frigivelsen af fosforhydrid, kan også anvendes. Metaloxider,
10 der fører til de bedste resultater, er oxider af kobber, zink, sølv, jern, antimon, vanadium, tin, titan eller magnesium; men der anvendes fortrinsvis kobberoxid.

Mængden af metaloxid, der anvendes, varierer afhængigt af mængden af organisk materiale, af bearbejdningsbetingelserne for den polymere, som skal brandhæmmes, samt af arten af den polymere. Der kan som anført i krav 1 anvendes op til 100 vægt-% metaloxid i forhold til det røde phosphor.
15

Talrige syntetiske polymere anvendes til opnåelse af formede emner, og disse skal oftere og oftere være brandhæmmede. Talrige plastmaterialer på basis af termoplastiske polymere, termohærdende polymere eller elastomere kan brandhæmmes ved hjælp af midlet ifølge opfindelsen. Blandt
20 de termoplastiske polymere kan nævnes:

- polyolefiner, såsom polyethylen med høj eller lav vægtfylde, polypropylen, polyfluorethylen og ethylen-propylen-copolymere,
- polyvinylpolymere såsom polyvinylchlorid eller polyvinylcopolymere,
30
- polystyrener og acrylonitril-butadien-styren-copolymere,

- polyamider: polyhexamethylenadipamid, polycaprolactam, polyhexamethylensebacamid, polyundecanamid, polylauryllactam og polyhexamethylenazelamid,
- mættede polyestere, såsom polyterephthalat af ethylen-glycol eller af butylenglycol,
- polycarbonater, polyacetaler og acrylpolymere, såsom polymethylmethacrylat,
- cellulose-estere, polyurethaner eller polyamider-imider.

Blandt de termohærdende polymere kan nævnes phenolharpikser, amino-plaststoffer, umættede polyestere, polyepoxider og polyimider.

Forskellige elastomere kan også brandhæmmes under anvendelse af de omhandlede midler. Her kan nævnes naturlige og syntetiske gummier, siliconer og polyurethan-elastomere.

Plastmaterialer indeholder, når de især er beregnet til opnåelse af formgivne emner, forskellige hjælpestoffer: forstærkningsmidler såsom glasfibre, midler, der tilsættes for at give en specifik egenskab i det formede emne, eller inerte stoffer, såsom kaolin eller talkum, antioxidanter, diverse stabiliseringsmidler, farvestoffer eller pigmenter. Der vælges en mængde på 0,2-20 vægt-% af brandhæmmende middel i forhold til plastmaterialet til opnåelse af en effektiv brandhæmning. De følgende eksempler illustrerer nærmere opfindelsen.

EKSEMPEL 1

40 g af en præpolymer opnået ved en additionsreaktion af NH_2 -grupperne i 1 mol 4,4'-diaminodiphenylmethan på dobbeltbindingerne i 2,5 mol bis-maleinimido-4,4'-diphenylmethan med et blødgøringspunkt på 100 °C, opløses i 100 cm³

dimethylformamid. Under omrøring tilsættes 60 g rødt phosphor med en middelpartikelstørrelse på 20-30 μ m, der omrøres i 10 minutter, hvorefter blandingen henstår 12 timer.

- 5 Phosphorsuspensionen hældes i en blanding af 1 liter methanol og 2 liter vand, der er omrørt kraftigt ved hjælp af skovlomrører. Der filtreres, vaskes med 200 ml methanol, hvorefter den skylles 2 gange med 200 ml ether. Der tørres, og derved opnås 88 g af pulverformig rødt phosphor, hvorpå
10 er aflejret den ovenfor nævnte harpiks.

- I en autoklav med varmekappe og med et rumindhold på 1 liter og forsynet med en skrueformet omrører med en omdrejningshastighed på 20 omdrejninger per minut samt opvarmet ved en thermovæske, anbringes 25,6 g indkapslet rødt phosphor og 300 g polyhexamethylenadipamid med en middelmolekylvægt på 20 000 og et logaritmisk viscositetstal
15

$$\frac{\ln \frac{n}{n_0}}{c}$$

- bestemt ved 25 °C i opløsning af 0,5 g i 100 ml metacresol på 1,3 dl/g. Der opvarmes kraftigt og under omrøring i løbet af en time til blandingen når en temperatur på
20 285 °C. Denne temperatur holdes en time.

- Mængden af phosphorhydrid, der eventuelt frigives, analyseres. Til dette formål lader man gassen fra udgangen af autoklaven passere igennem to flasker i serie hver på 1 000 ml og indeholdende 750 ml af en 2% vandig mercuri-
25 chloridopløsning, og den dannede syre bestemmes med methylorange som indikator. Denne analysemetode er beskrevet i "Comptes-rendus de l'Academie des Sciences", 185, side 206, 1927. Mængden af frigivet phosphorhydrid i forhold til 1 g rødt phosphor er 1,4 mg. Et sammenligningsforsøg
30 udført under samme betingelser, men med 18 g ikke-indkapslet rødt phosphor, førte til en phosphorhydridfrigivelse på 33,5 mg pr. gram rødt phosphor.

For at afprøve den brandhæmmende virkning fremstilles ved koldsintring under et tryk på 300 kg/mm^2 plader med størrelsen $100 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ med en tykkelse på 3 mm . Der analyseres for LOI-indeks efter normen ASTM D 2863. Der opnås følgende

5 resultater:

	Indeks LOI
Polyamid	20,8
Polyamid + rødt phosphor, der er indkapslet	27 - 28

EKSEMPEL 2

40 g bis-maleinimido-4,4'-diphenylmethan opløses i 150 ml dimethylformamid. Under omrøring tilsættes successivt 60 g af et pulver af rødt phosphor med en middelpartikelstørrelse på $20\text{--}30 \mu\text{m}$. Der omrøres i 5 minutter til opnåelse af en homogen suspension. Denne udhældes i en blanding af 1 liter methanol og 2 liter vand, der omrøres kraftigt ved hjælp af en skovlomrører.

10

Der filtreres, vaskes med 200 ml methanol og herefter skylles med $2 \times 200 \text{ ml}$ ether. Der tørres og opnås derved 97 g pulverformig rødt phosphor, hvorpå er aflejret bis-maleinimido-4,4'-diphenylmethan.

15

Herefter går man frem som i eksempel 1 med 29,1 g rødt phosphor fremstillet ovenfor. Bis-maleinimido-4,4'-diphenylmethan bliver ved bearbejdningstemperaturen tværbundet til et polyimid. Der konstateres en meget ringe frigivelse af phosphorhydrid, i alt $0,9 \text{ mg pr. gram}$ anvendt rødt phosphor. LOI-indeks analyseres som i eksempel 1, og der fås et indeks på 27,5-28.

20

EKSEMPEL 3 og 4

25

Der går man frem som i eksemplerne 1 og 2, men der tilsættes

6 g kobberoxid i hvert forsøg i autoklaven. Der konstateres ingen frigivelse af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 5

- 25 Man blander grundigt 11,1 g bis-maleinimido-4,4'-diphenylmethan i pulverform og 18 g pulverformig rødt phosphor. Herefter gennemføres autoklavbehandlingen analogt med eksempel 1. Der konstateres en phosphorhydridfrigivelse på 3,9 mg pr. gram rødt phosphor.

EKSEMPEL 6

- 5 Der anvendes en laboratoriesnekkepresse med en snække med en diameter på 15 mm og en længde på 415 mm. Denne snækkepresse er forsynet med en cylindrisk dyse med en diameter på 3 mm. Temperaturerne er følgende: ved materialets indgang 250 °C, i centrum 280 °C og 270 °C ved dysen. Der fremstilles ved simpel blanding følgende præparation:

- 10 100 g polyhexamethylenadipamid med en middelmolekylvægt på 20 000 og et logaritmisk viscositetstal målt ved 25 °C af 0,5 g opløst i 100 ml metacresol på 1,3 dl/g, 9,8 g indkapslet rødt phosphor ifølge eksempel 2, 2 g pulverformig kobberoxid.

- 15 Denne præparation indføres i snækkepressen og ekstruderes til en stang. Under hele operationen analyseres forskellige steder på snækkepressen for eventuel nærvær af phosphorhydrid ved hjælp af et rør af typen "DRAEGER"® CH 31 101.

- 20 Endvidere undersøges for spor af phosphorhydrid, når den endnu varme stang overskæres. Alle analyser er negative, d.v.s. der kan ikke detekteres det mindste spor af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 7

Følgende ingredienser blandes i en roterende tromle:

- 88 g polyterephthalat af tetramethylenglycol i granula-
ter (viscositet 3 500 poise)
- 5 - 0,3 g "cepretol" (polyethylenglycollaurat som smøremiddel)
- 2 g pulverformig kobberoxid
- 9,8 g indkapslet rødt phosphor som i eksempel 2.

Denne blanding indføres i den i eksempel 6 anvendte snekke-
presse og ekstruderes til en stang. Temperaturerne var som
10 følger: 215 °C ved indgangen, 240 °C i centrum og 235 °C
ved dysen. Der detekteres overhovedet ingen frigivelse af
phosphorhydrid. Herefter analyseres for LOI-indeks, og der
opnås et indeks på 23-23,5 (polyesteren alene lig med 21).

EKSEMPEL 8

- 15 Der gås frem som i eksempel 7, dog erstattes polyterephtha-
latet af tetramethylenglycol med den samme mængde polypro-
pylen i pulverform ($d = 0,903$ - smeltepunkt = 165-170 °C -
fluiditetsindeks = 6 g/10 min, dvs. 6 g polymer ekstruder-
et på 10 minutter ved målebetingelserne: temperatur: 230 °C,
20 vægtmængde 2 kg 160 g, dyse 2,1 mm). Temperaturerne var
som følger: 250 °C, 220 °C, 205 °C. Der analyseres for
LOI-indeks, og der opnås et indeks på 19-19,5 (polypropy-
len alene giver 17).

EKSEMPEL 9

- 25 Der gås frem som i eksempel 7, idet man dog erstatter poly-
terephthalatet af polytetramethylenglycol med den samme
mængde polystyren i pulverform (VICAT-temperatur 96 °C,
 $d = 1,05$, fluiditetsindeks ved 200°/5 kg = 4-4,5 g/10 mi-
nutter). Temperaturerne var som følger: 220 °C, 240 °C,
30 230 °C. LOI-indeks gav værdien 22-23 (polystyren alene

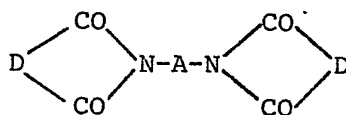
giver 20).

I alle forsøgene opnås en stang af god kvalitet, og der detekteres ingen frigivelse af phosphorhydrid.

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Brandhæmmende middel i pulver- eller granulatform til plastmaterialer, og som ikke frigiver toxiske produkter ved bearbejdning af plastmaterialer, hvilket middel består af
 - a) 50-95 vægt-% af rødt phosphor i form af et pulver med
10 en middelpartikelstørrelse mindre end 200 μ m og
 - b) 5-50 vægt-% af et organisk materiale, idet de i a) og b) anførte vægtprocenter er beregnet på vægtmængden af rødt phosphor og det organiske materiale samt eventuelt
 - c) op til 100 vægt-%, i forhold til det røde phosphor, af
15 et metaloxid,

og hvor a) og b) enten foreligger som en blanding af pulverformigt rødt phosphor og organisk materiale eller som et pulver af phosphorpartikler, hvorpå bestanddelen b) er påført, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale b) består af et ved opvarmning polymeriserbart N,N'-bis-imid af en umættet dicarboxylsyre med den almene formel:



(I)

hvor i D betegner en divalent organiske gruppe indeholdende én carbon-carbon-dobbeltbinding, og som ikke indeholder andre under opvarmning reaktionsdygtige grupper end den ethyleniske, og hvor de to til D knyttede valenser ikke udgår fra samme carbonatom og A betegner en divalent under opvarmning indifferent organisk gruppe med 2-30 carbonatomer, eller en præpolymer opnået ved reaktion mellem et bisimid med formel (I) og en diamin med højst 30 carbonatomer.

2. Brandhæmmende middel ifølge krav 1, kendet og ved, at det organiske materiale b) er et polyimid opnået ud fra N,N'-bis-maleinimid.

3. Brandhæmmende middel ifølge krav 1 eller 2, kendet og ved, at det indeholder et metaloxid valgt blandt oxider af kobber, zink, sølv, jern, antimon, vanadium, tin, titan eller magnesium.

4. Brandhæmmet plastmateriale, især til fremstilling af formede emner, kendt og ved, at det indeholder 0,2-20 vægt-% i forhold til plastmaterialet af et brandhæmmende middel ifølge ethvert af kravene 1-3.

Fremdragne publikationer:
