

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147363 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 2516/76

(51) Int.Cl.³: C 08 K 9/04

(22) Indleveringsdag: 08 jun 1976

(41) Alm. tilgængelig: 20 sep 1977

(44) Fremlagt: 02 jul 1984

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 19 mar 1976 FR 7608607

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

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

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) **Brandhæmmende middel til plastmateriale bestående af rødt phosphor, et polykondensat og eventuelt et metaloxid samt brandhæmmet plastmateriale indeholdende et sådant middel**

Den foreliggende opfindelse angår et brandhæmmende middel af den i krav 1's indledning anførte art samt et brandhæmmet plastmateriale indeholdende et sådant middel.

Adskillige patenter dækker anvendelsen af rødt phosphor til brandhæmning af plastmateriale. Rødt phosphor er faktisk et særdeles godt brandhæmmende middel. Til en bestemt anvendelse kan man anvende langt mindre mængder phosphor end f.eks. halogenderivater.

Anvendelsen af rødt phosphor fører endvidere til bedre mekaniske egenskaber og plastmaterialernes elektriske egenskaber forringes ikke når det røde phosphor inkorporeres deri.

Imidlertid er denne anvendelse begrænset af sådanne problemer som: forureningsrisiko og vanskelighed ved gennemførelse af en sikker

bearbejdning. Nærvær af de spor af vand, som findes i næsten alle polymere, fremkalder under indvirkning af den varme, der er nødvendig for at bearbejde disse polymere, dannelse af phosphorhydrid der er meget toxisk og som spontant brænder i luft.

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

Denne fremgangsmåde har imidlertid den hovedulempe, at lactamer er hygroskopiske, og nærværelsen af vand i blandingen initierer dannelse af phosphorhydrid, der er meget toxisk, og som spontant brænder i luft specielt ved bearbejdningstemperaturerne for polymerene.

I tysk patentskrift nr. 2 308 104 er beskrevet termoplastiske materialer, der er brandhæmmet ved hjælp af rødt phosphor, og som endvidere indeholder metaloxider til at hindre frigivelse af phosphorhydrid under lagring ved stuetemperatur. Tilsætning af metaloxider er imidlertid ikke tilstrækkelig til at hindre frigivelse af phosphorhydrid dannet ved høje temperaturer.

I belgisk patentskrift nr 817 020 er oplyst, at hvis man ved 170-230 °C bearbejder polyolefiner, der er brandhæmmet med en blanding af rødt phosphor og en organisk nitrogenforbindelse, der carboniserer under indvirkning af en flamme, sker der en frigivelse af phosphorhydrid. For at mindske denne frigivelse, anvendes der ifølge ovennævnte patent stabiliseringsmidler på basis af amido-sulfonsyre, en parafinolie eller silicone og pentaerythritol.

Fra DE-offentliggørelsesskrift nr. 2 428 758 er det kendt at indhulle phosphor i et polycarbonat. Polycarbonater er imidlertid polymere, der på grund af deres høje smeltepunkt ikke er strækbare; de spiller derfor samme rolle som et fyldstof, hvilket kan vise sig at være ubekvem. Derudover er polycarbonater brændbare stoffer. På grund af det høje smeltepunkt, skal de ydermere sættes til phosphoret i form af en opløsning, og opløsningsmidlet - et chloreret carbonhydrid - skal så fjernes

og genvindes under anvendelse af særlige forholdsregler, såsom vacuum, etc.

Man står derfor over for problemet at tilvejebringe et andet indhylningsmiddel, som - på den ene side - gør det muligt at indføre rødt phosphor i plastmaterialet, uden at der frigives væsentlige mængder phosphorhydrid, under hensyn til plastmaterialets bearbejdningstemperaturer og tilstedeværelsen af små mængder vand eller fugtighed i plastmaterialet, og som - på den anden side - er stabilt under bearbejdningsbetingelserne samt strækbart, således at det ikke optræder som et fyldstof, ikke-brændbart og let at anvende.

Det har nu overraskende vist sig, at dette kan opnås, hvis man anvender et brandhæmmende middel, der er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Sådanne brandhæmmende midler er anvendelige i en mængde på 0,2-20 vægt-% i forhold til plastmaterialet til fremstilling af brandhæmmet plastmateriale især beregnet til opnåelse af formede emner og opfindelsen angår også et sådant brandhæmmet plastmateriale.

Ved rødt phosphor forstås alle allotrope, farvede varieteter: rødt phosphor, hvidt eller sort phosphor, som sælges i handlen under benævnelsen rødt phosphor, og som stabiliseringsmidler kan indeholde indtil 3% metaloxyder eller metalsalte.

Det røde phosphor skal foreligge i form af et pulver med en middeldiameter under 200 μm og fortrinsvis under 100 μm . Anvendelsen af et pulver med blot nogle få μm i diameter gør det muligt at brandhæmme vævede artikler til tekstil anvendelse.

Polykondensater, der er egnede til midlerne ifølge opfindelsen er velkendte. De er beskrevet bl.a. i "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 10 p. 4 ff., udgave 1969 Intersciences Publishers.

De kan opnås ved sur eller alkalisk katalyse. De er kendte under harpiksnavnet novolakker.

Midlerne ifølge opfindelsen kan fremstilles på simpel måde ved at blande de to komponenter i kold tilstand og herefter opvarme blandingen til en temperatur lidt over polykondensatets smeltepunkt. Det konstateres, at polykondensatet på homogen måde indkapsler phosphorpartiklerne.

Polykondensater kan også aflejres på phosphorpartiklernes overflade. Dette kan gøres ved adskillige fremgangsmåder, såsom dem, der er beskrevet i "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 8 p. 719 ff., Interscience Publishers. Disse fremgangsmåder er i det væsentlige af kemisk eller fysisk natur. Blandt de mest almindelige metoder kan nævnes: coacervering i vandfase eller grænseflade-coacervering, udfældning i organisk fase ved tilsætning af et ikke opløsningsmiddel, tørpulverisering, anvendelse af fluidiseret leje, grænsefladepolymerisation eller in situ i gasfase eller i fugtig fase, aflejring under vakuum, elektrostatisk aflejring samt adskillige andre fremgangsmåder baseret på faseseparationsmetoder eller på grænsefladereaktioner.

For at den beskyttelse, der ydes af polykondensatet, skal være tilfredsstillende, skal den anvendte mængde som nævnt i krav 1 være mellem 5 og 50 vægt-% i forhold til det røde phosphor.

Det er endvidere kendt, at tilsætning af metaloxider eller metalsalte stabiliserer rødt phosphor: det røde phosphor solgt i handlen indeholder sædvanligvis sådanne metaloxider. Tilsætningen af metaloxider til det røde phosphor, som gør det muligt at mindske en eventuel frigivelse af phosphorhydrid, kan også foretages. Metaloxider, 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 med mængden af det anvendte polykondensat, afhængig af bearbejdningsbetingelserne for det plastmateriale, der skal brandhæmmes samt arten af dette. Normalt anvendes indtil 100 vægt-% i forhold til det røde phosphor.

Adskillige syntetiske polymere anvendes til fremstilling af formgivne emner, og de skal oftere og oftere være brandhæmmede. Adskillige plastmaterialer på basis af termoplastiske polymere, termohærdende polymere eller elastomere kan brandhæmmes ved hjælp af midlet ifølge opfindelsen. Blandt de termoplastiske polymere kan nævnes:

- polyolefiner såsom polyethylen med høj og lav vægtfylde, polypropylen, polyfluorethylen og ethylen-propylen-copolymere,
- polyvinylpolymere såsom polyvinylchlorid eller polyvinylchlorid-copolymere,
- polystyren og acrylonitril-butadien-styren-copolymer,
- polyamider: polyhexamethylenadipamid, polycaprolactam, polyhexamethylenesbacamid, polyundecanamid, polylauryllactam, polyhexamethylenazelamid, polyhexamethylenedodecandiamid,
- mattede polyestere såsom polyterephthalater af ethylenglycol eller butylenglycol,
- polyacetaler-polyacrypolymere såsom polymethylmethacrylat,
- cellulose-estere-polyurethaner eller polyamider-imider.

Blandt de termohærdende polymere kan nævnes phenolharpiks, aminoplaststoffer, umattede polyestere, polyepoxider og polyimider.

Diverse elastomere kan ligeledes brandhæmmes under anvendelse af de omhandlede midler. Her kan nævnes naturlig eller syntetisk gummi, siliconer og elastomere polyurethaner.

Til plastmaterialerne sættes, når de er beregnet til opnåelse af formgivne emner, normalt forskellige tilsætningsmidler: forstærkningsmidler såsom glasfibre, midler beregnet til at give en særlig egenskab eller inerte midler som kaolin eller talkum, antioxidanter, diverse stabiliseringsmidler, farvestoffer eller pigmenter. Normalt anvendes en mængde af brandhæmmende middel på 0,2-20 vægt-% i forhold til plastmaterialet, og herved opnås en tilfredsstillende brandhæmmende virkning.

Anvendelsen af indkapslede røde phosphorkorn frembyder adskillige fordele, blandt hvilke kan nævnes: lettere håndtering før og under indføring af midlet i polymeren, formindskelse af risikoen for forurening under fremstilling af plastmaterialer og især undgåelse af phosphorhydridfrigivelse under bearbejdningen, når der arbejdes ved

temperaturer over 200 °C.

I følgende eksempler har man som polymere, der skal brandhæmmes, valgt en polyamid, 6-6, der har en af de største fugtighedsoptagelser blandt polymere, dog med undtagelse af cellulose, og dette fører under indvirkning af varme og i nærværelse af rødt phosphor sædvanligvis til frigivelse af væsentlige mængder phosphorhydrid.

EKSEMPEL 1

Man blander 2250 g af et rødt phosphorpulver med en middelpartikelstørrelse på 20 - 30 μ m og 1500 g af et phenol-formaldehyd-polykondensat i pulverform, hvori molforholdet formaldehyd/phenol er ca. 0,8, med et smeltepunkt på ca. 80 °C og en molekylvægt på 800, der kommercielt sælges under navnet "RESOPHENE 71 DA". Disse pulvere blandes grundigt ved omrøring i et røreværk natten over. Herefter udhældes blandingen på plader beklædt med aluminiumfolie, og der udstryges et lag på 1 cm. Herefter anbringes pladen med blandingen i en ovn ved 130 °C i 3 timer. Der opnås plader, der brækkes i stykker. Det konstateres, at pladen ikke frigiver rødt phosphorpulver ved gnidning, og at phosphorkornene er indkapslet af novolak-harpiksen.

I en autoklav med varmekappe og med et rumindhold på 1 liter, som endvidere er forsynet med en skrueformet omrører med en omdrejningshastighed på 20 omdrejninger/minut, og som er opvarmet af en thermovæske, anbringes 30 g af det fremstillede, indkapslede røde phosphor, 6 g kobberoxid i pulverform og 264 g polyhexamethylenadipamid indeholdende 30% glasfibre og med en middelmolekylvægt på 20.000 og et logaritmisk viskositetstal $\ln \frac{n}{n_0}$ bestemt ved 25 °C

C

i en opløsning af 0,5 g i 100 ml metacresol på 1,3 dl/g. Der opvarmes langsomt under omrøring, indtil blandingen når 285 °C, hvilket sker i løbet af 1 time. Denne temperatur holdes i yderligere en time. For at analysere den phosphorhydrid, der eventuelt frigives, ledes udgangsgassen fra autoklaven igennem to flasker i serie, hver på 1000 cm³, indeholdende 750 ml af en vandig 2% mercurichloridopløsning, og den dannede syre bestemmes med methylorange som indikator. Denne analysemetode er beskrevet i "Comptes rendus de l'Academie des Sciences", 185, p. 206, 1927.

Phosphorhydridmængden frigivet i forhold til 1 g phosphor er 1 mg.

Et sammenligningsforsøg udført under samme betingelser, men med ikke-indkapslet rødt phosphor (18 g), fører til en phosphorhydridfrigivelse på 17 mg pr. gram rødt phosphor.

EKSEMPEL 2

Man anvender en laboratoriesnekkepresse, hvis snække har en længde på 415 mm og en diameter på 15 mm. Snækkepressen er forsynet med en cylindrisk dyse med en diameter på 3 mm. Temperaturerne var som følger: 265 °C ved materialets indgang, 280 °C i centrum og 265 °C ved dysen.

Ved simpel blanding i en roterende blander fremstilles følgende præparation:

88,7 g polyhexamethylenadipamid med en middelmolekylvægt på 20.000 og et logaritmisk viskositetstal bestemt ved 25 °C i en opløsning af 0,5 g i 100 ml metacresol på 1,3 dl/g og indeholdende 30 vægt-% glasfibre,
0,3 g polyalkylenglycollaurat, hovedsageligt polyethylenglycollaurat, som smøremiddel,
1 g kobberoxid,
10 g af blandingen rødt phosphor og "® RESOPHENE 71 DA" som fremstillet i eksempel 1.

Denne præparation indføres i snækkepressen, og der ekstruderes en stang.

Under denne operation undersøges forskellige steder på snækkepressen for eventuel nærværelse af phosphorhydrid ved hjælp af et rør af typen DRAEGER CH 31 101 et analysesystem leveret af Draegerwerk AG, Lübeck, Vesttyskland. På samme måde undersøges for phosphorhydrid, når stangen, der stadig er varm, knækkes over. Alle disse undersøgelser er negative.

EKSEMPEL 3

Man går frem som angivet i eksempel 2. Temperaturerne ved snekkepressen var imidlertid:

215 °C, 240 °C og 235 °C ved dysen.

Den ekstruderede masse havde følgende sammensætning:

87,7 g granulat af polyterephthalet af butylenglycol med en viskositet på 3500 poise.

0,3 g polyalkylenglycollaurat,

2 g kobberoxid,

10 g brandhæmmende middel fremstillet i eksempel 1.

Som i eksempel 2 kunne der ikke observeres nogen frigivelse af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 4

Man går frem som anført i eksempel 2. Temperaturerne i snekkepressen var som følger:

205 °C ved indgangen, 220 °C i midten og 205 °C ved dysen. Den ekstruderede masse havde følgende sammensætning:

88 g polypropylen med en vægtfylde på 0,903, et smeltepunkt på 165-170 °C og et fluiditetsindeks bestemt efter normen ASTM 1238-65 T ved 230 °C under anvendelse af en belastning på 2,16 kg på

6 g/10 minutter.

2 g kobberoxid

10 g brandhæmmende middel fremstillet i eksempel 1.

Der observeres ingen frigivelse af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 5

Man går frem som i eksempel 2, idet dog temperaturen i snækkepressen var:

220 °C, 240 °C og 230 °C.

Den ekstruderede masse havde følgende sammensætning:

87,7 g polystyren indeholdende 8% polybutadien, hvor polystyrenen har en vægtfylde på 1,05, en Vicat-temperatur på 96 °C og et fluiditetsindeks, bestemt efter normen ASTM 1238-65 T ved 200 °C under en belastning på 5 kg på 4,5 g/10 minutter
0,3 g polyalkylen-glycollaurat
2 g kobberoxid
10 g brandhæmmende middel fremstillet i eksempel 1.

Der observeres ingen frigivelse af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 6

Man fremstiller en opløsning af 40 g af phenol-formaldehyd-polykondensat beskrevet i eksempel 1 i 150 ml acetone.

Til den således fremstillede blanding tilsættes under omrøring 60 g rødt phosphor. Efter 5 minutters omrøring udhældes suspensionen dråbevis i 15 liter destilleret vand omrørt med en turbineomrører. De indkapslede røde phosphorpartikler blev filtreret, vasket med vand og herefter tørret i ovn ved 60 °C under vakuum på 100 mm Hg. Der opnås 89,5 g indkapslet rødt phosphorpulver.

Herefter gås frem som anført i eksempel 2 med følgende præparation:

89,7 g polyhexamethylenadipamid som beskrevet i eksempel 2
8,95 g indkapslet rødt phosphor fremstillet som anført ovenfor
1 g kobberoxid
0,3 g polyalkylenglycollaurat.

Der observeres under bearbejdningen af denne plastmasse ingen phosphorhydrid.

EKSEMPEL 7

Der gås frem som i eksempel 4, dog erstattes det brandhæmmende middel med det, der er fremstillet i eksempel 6. Der observeres ingen frigivelse af phosphorhydrid.

EKSEMPEL 8

1. Undersøgelser af de brandhæmmende og elektriske egenskaber opnået ved hjælp af det brandhæmmende middel ifølge opfindelsen baseret på rødt phosphor overtrukket med phenolformaldehyd-harpiks.

Fremgangsmåde:

Man anbringer i en glasreaktor, der er elektrisk opvarmet og omrørt med en turbineomrører, 400 g af et termoplastisk formaldehyd-phenol polykondensat (novolakharpiks) med et smeltepunkt på 80 °C, et molforhold mellem formaldehyd og phenol på 0,8 og en molekylvægt på 800. Der opvarmes til 140 °C, hvorpå man progressivt indfører 600 g rødt phosphor. Efter 15 minutters omrøring under en nitrogenstrøm køles til 120 °C, hvorpå man afbryder nitrogenstrømmen. Blandingen udhældes i form af en tynd plade, som køles og knuses.

Man homogeniserer 10 g af blandingen af rødt phosphor (60 vægt-%) og novolak (40 vægt-%) og 90 g polyamid-6,6 i et ekstruderingsapparat-afgasningsapparat med enkelt snekke, hvori snekken har en længde på 126 cm og en diameter på 45 mm, og som er udstyret med et ekstruderingsmundstykke. Der ekstruderes en stav. Ekstruderingsstemperaturerne er som følger: 265 °C ved indgangen, 280 °C i midten og 265 °C ved mundstykket. Den således fremstillede brandhæmmede polyamidblanding indeholder 6,6 vægt-% rødt phosphor i forhold til den anvendte mængde polyamid.

Den ekstruderede stav køles og granuleres, og granulatet tjener til fremstilling af prøvestykker ved hjælp af en sprøjtestøbepresse. Sprøjtestøbningstemperaturen er 270-280 °C. Man prøver brandbarheden og modstanden mod elektrisk overslag (det såkaldte tracking index resistance) på de således opnåede prøvestykker.

Resultater:

A) Brandbarhed:

- L.O.I. index: i overensstemmelse med den franske norm NFT 51 071 eller den amerikanske norm ASTM D 2863-76.
- testen fra tykkelse af prøvestykkerne: 1,6 mm;
Underwriters forbrændingstiden er anført i sekunder
Laboratory efter konditionering i 48 timer ved 50%
UL 94 vertikal: relativ fugtighed (EH 50) og 7 timer ved
70 °C (EH 0); klassificeringen fastlægges
efter middelværdien af 10 resultater (5
prøvestykker og 2 afprøvninger på hvert
prøvestykke).

L.O.I. index	U L 94		
	Forbrændingstid		Klassificering
	EH 50	EH 0	
30,5	2,9	4,9	94 V 1 Grænse ved VO

B) Modstandsdygtighed mod elektrisk overslag:

- efter den franske norm NFC 26 220
- uden for normen under 500 volt: afprøvningen gennemføres i overensstemmelse med de indikationer, der findes i den franske norm NFC 26 220, med undtagelse af den måde, hvorpå man påfører spændingen. Inden for normen påfører

man en spænding, som øges progressivt i successive trin i størrelsesordenen 25 volt, indtil man når 600 volt, medens man ved afprøvningen, beskrevet som uden for normen, direkte påfører en enkelt spænding på 500 volt.

Norm NFC		Modstands-index	
		Udenfor normen	
Spænding	Dybden af erosionen i mm	Spænding	Dybden af erosionen i mm
600	2	500	0,8

2. Sammenligning af resultaterne med hensyn til L.O.I. index opnået med det brandhæmmende middel ifølge opfindelsen med en blanding af rødt phosphor og polycarbonat.

Analogt med afsnit 1, A) fremstilles en plade af polyamid-6,6, hvori der var inkorporeret 6%, beregnet på polyamidet, rødt phosphor, der var overtrukket med 4% polycarbonat, beregnet på polyamidet.

En bedømmelse af L.O.I. index viste 25,5-26, altså klart ringere end værdien 30,5 for den i afsnit 1 afprøvede novolak.

P a t e n t k r a v :

1. Brandhæmmende middel til plastmaterialer bestående af rødt phosphor i form af et pulver med en middelpartikelstørrelse under 200 μm , af et polykondensat, der foreligger som et overtræk på phosphorpartiklerne, og eventuelt af et metaloxid, hvilket middel ikke frigiver toksiske produkter under bearbejdning med plastmaterialer, k e n d e t e g n e t ved, at det røde phosphor indgår i en mængde på 50-95 vægt-% beregnet på vægten af det røde phosphor og polykondensatet, og at polykondensatet indgår i en mængde på 5-50 vægt-% beregnet på vægten af det røde phosphor og polykondensatet, og er et termoplastisk phenol-formaldehydpolykondensat med en molekylvægt på mellem 120 og 1500, og hvor det ved fremstilling af phenolformaldehydkondensatet anvendte molforhold mellem formaldehyd og phenol er mellem 0,7 og 0,9.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder indtil 100 vægt-% i forhold til det røde phosphor af et metaloxid valgt blandt gruppen bestående af oxider af kobber, zink, sølv, jern, antimon, vanadium, tin, titan eller magnesium.

3. Brandhæmmet plastmateriale især beregnet til opnåelse af formede emner, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,2-20 vægt-% i forhold til plastmaterialet af et brandhæmmende middel ifølge ethvert af kravene 1-2.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2428758.