



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2363651 C 2004/06/22

(11)(21) **2 363 651**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/02/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/08/31
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/06/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/08/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2000/001436
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2000/050505
(30) Priorité/Priority: 1999/02/24 (99/02525) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08K 3/22, C08K 5/3492, C08K 13/02,
C08K 3/00
(72) Inventeurs/Inventors:
GALLI, DANIELE, IT;
SPERONI, FRANCO, IT
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L., IT
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGEE
(54) Title: FLAMEPROOF POLYAMIDE COMPOSITION

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une composition polyamide ignifugée notamment utilisable pour la fabrication d'articles moulés. L'invention propose une composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation contenant un dérivé du mélamine et du trioxyde de Molybdène. La composition est notamment utile pour la réalisation d'articles moulés employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique tels que éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08K 3/22, 5/3492, 3/00, 13/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/50505 (43) Date de publication internationale: 31 août 2000 (31.08.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP00/01436 (22) Date de dépôt international: 22 février 2000 (22.02.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/02525 24 février 1999 (24.02.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GALLI, Daniele [IT/IT]; Via Rutschi, 8, I-22066 Mariano Comense (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via Monte Rosa, 11, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). (74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon – BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: FLAMEPROOF POLYAMIDE COMPOSITION (54) Titre: COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGEE (57) Abstract The present invention relates to a flameproof polyamide composition that can be used to produce moulded articles. The inventive polyamide-based composition comprises a flameproofing system containing a melamine and molybdenum trioxide derivative. The composition can be especially used to produce moulded articles that are used in electrical or electronic connectics such as elements of circuit breakers, switches and connectors. (57) Abrégé La présente invention concerne une composition polyamide ignifugée notamment utilisable pour la fabrication d'articles moulés. L'invention propose une composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation contenant un dérivé du mélamine et du trioxyde de Molybdène. La composition est notamment utile pour la réalisation d'articles moulés employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique tels que éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs.			

COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGEE

La présente invention concerne une composition polyamide ignifugée notamment utilisable pour la fabrication d'articles moulés.

5 Elle concerne plus particulièrement une composition polyamide ignifugée par un système ignifugeant sans halogène ni phosphore.

Les compositions à base de résine polyamide sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme désignés par le terme générique "moulage". Ces articles sont utilisés dans de nombreux domaines techniques.

10 Parmi ceux-ci la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques est une application importante requérant des propriétés particulières. Ainsi, ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance chimique, d'isolation électrique et surtout une résistance au feu élevée.

L'ignifugation des compositions à base de résine polyamide a été étudiée depuis
15 très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge et, des composés halogénés tels que le dibromophénol, les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les et le polystyrènes bromés. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle classe d'ignifugation a été trouvée, à savoir, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses
20 dérivés comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine.

L'avantage de cette dernière classe d'ignifugeants réside dans le fait que les composés concernés ne contiennent pas d'halogènes ni de phosphore libre. En effet, les ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent générer des
25 gaz ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. Les quantités de composés de melamine nécessaires pour obtenir une ignifugation satisfaisante sont très élevées, notamment pour les compositions contenant des charges de renfort sous forme de fibres telles que les fibres de verre, les fibres minérales ou les fibres organiques thermostables. Le coût de ces compositions dû aux fortes quantités de
30 composé de mélamine rend leur commercialisation peu intéressante. De plus cette concentration élevée en composé de mélamine présente certains inconvénients notamment pendant la fabrication de la composition, tels que la production de vapeur des composés mélatinés, ou pendant la production des articles moulés, tels que l'obstructions des conduits de ventilation et des dépôts dans les moules.

35 Les compositions comprenant des composés de la mélamine peuvent présenter de bonnes propriétés d'ignifugation, toutefois ces compositions présentent une mauvaise résistance au cheminement de l'arc électrique. Ceci rend problématique leur utilisation pour la réalisation d'articles pour le domaine de l'électricité.

La présente invention a notamment pour objectif de remédier à ces inconvénients en proposant un nouveau système d'ignifugation à base de composés de mélamine avec une teneur en composé de mélamine relativement faible, et qui présente une bonne résistance au cheminement de l'arc, par exemple supérieure à 300V.

5 A cet effet, l'invention propose une composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation caractérisée en ce que ce système d'ignifugation contient un dérivé de mélamine et un composé du molybdène.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration pondérale en dérivé de mélamine est comprise entre 1 et 30 % en poids par rapport au poids total de la
10 composition à base de polyamide, et avantageusement entre 10 et 20 % en poids.

Selon encore une autre caractéristique la concentration pondérale en composé du molybdène est inférieure à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure ou égale à 10%.

Les composés du molybdène préférés pour la mise en œuvre de l'invention sont
15 choisis parmi le trioxyde de molybdène, l'octamolybdate d'ammonium, le disulfure de molybdène.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions ignifugées contiennent un polymère de type élastomère pouvant contribuer à une amélioration de la résistance au choc. Il n'y a pas de limitation au type d'élastomère pouvant être utilisé.
20 Notamment tous les élastomères connus pour le renfort de la résistance au choc des polyamides peuvent être utilisés. Des exemples d'élastomères convenables sont les éthylène-ester acrylique-anhydride maléïque, les éthylène-propylène-anhydride maléïque, les EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) avec éventuellement un anhydride maléïque greffé. La concentration pondérale en élastomère est
25 avantageusement inférieure à 20%, de préférence inférieure à 5%.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le système ignifugeant comprend un composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique et présentant une tension de vapeur faible aux températures de mélange avec la matrice polymérique notamment pendant le procédé de fabrication du mélange, par exemple à des
30 températures comprises entre 200°C environ et 350°C environ. Comme exemples d'acides carboxyliques convenables, on peut citer les acides monocarboxyliques, tels que l'acide miristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique et généralement les acides monocarboxyliques comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 10, les acides dicarboxyliques
35 tels que l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimérique, l'acide decanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, ou polycarboxyliques tels que l'acide trimésique. Ce composé, par une action de diminution des longueurs de chaîne du

polyamide quand celui-ci est fondu par la flamme, provoque des formations de gouttes de faible dimension donc présentant un rapport élevé surface/masse.

Ainsi, la température de ces gouttes diminuera très rapidement et elles ne pourront plus enflammer les éléments avec lesquels elles rentrent en contact.

Avantageusement, l'acide mono-, di ou polycarboxylique est présent à une concentration pondérale comprise entre 0,01 % et 3 % par rapport à la résine polyamide, de préférence comprise entre 0,05 % et 1%.

10 Le polyamide est choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique linéaire avec une diamine linéaire ou cyclique comme le PA 6.6., PA.6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre un diacide carboxylique aromatique et une diamine linéaire ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, les polyamides obtenus par polycondensation d'un aminoacide sur lui-même, l'acide-amino pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 11, PA 12. Le procédé de l'invention est également convenable pour traiter les copolyamides dérivés notamment des polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides.

Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène adipamide et le polycaprolactame.

20 Les composés ou dérivés de mélamine convenables pour l'invention sont choisis dans le groupe comprenant le cyanurate de mélamine décrit dans les brevets japonais JP-A-53/51250, JP-A-54/118454 ou JP-A-54/16565, les phosphates et polyphosphates de mélamine décrits dans les brevets WO 9609344, et les pyrophosphates de mélamine. Le composé utilisé de préférence pour la réalisation des compositions selon l'invention est le polyphosphate de mélamine.

Sa concentration pondérale est avantageusement inférieure à 25% par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure à 20%.

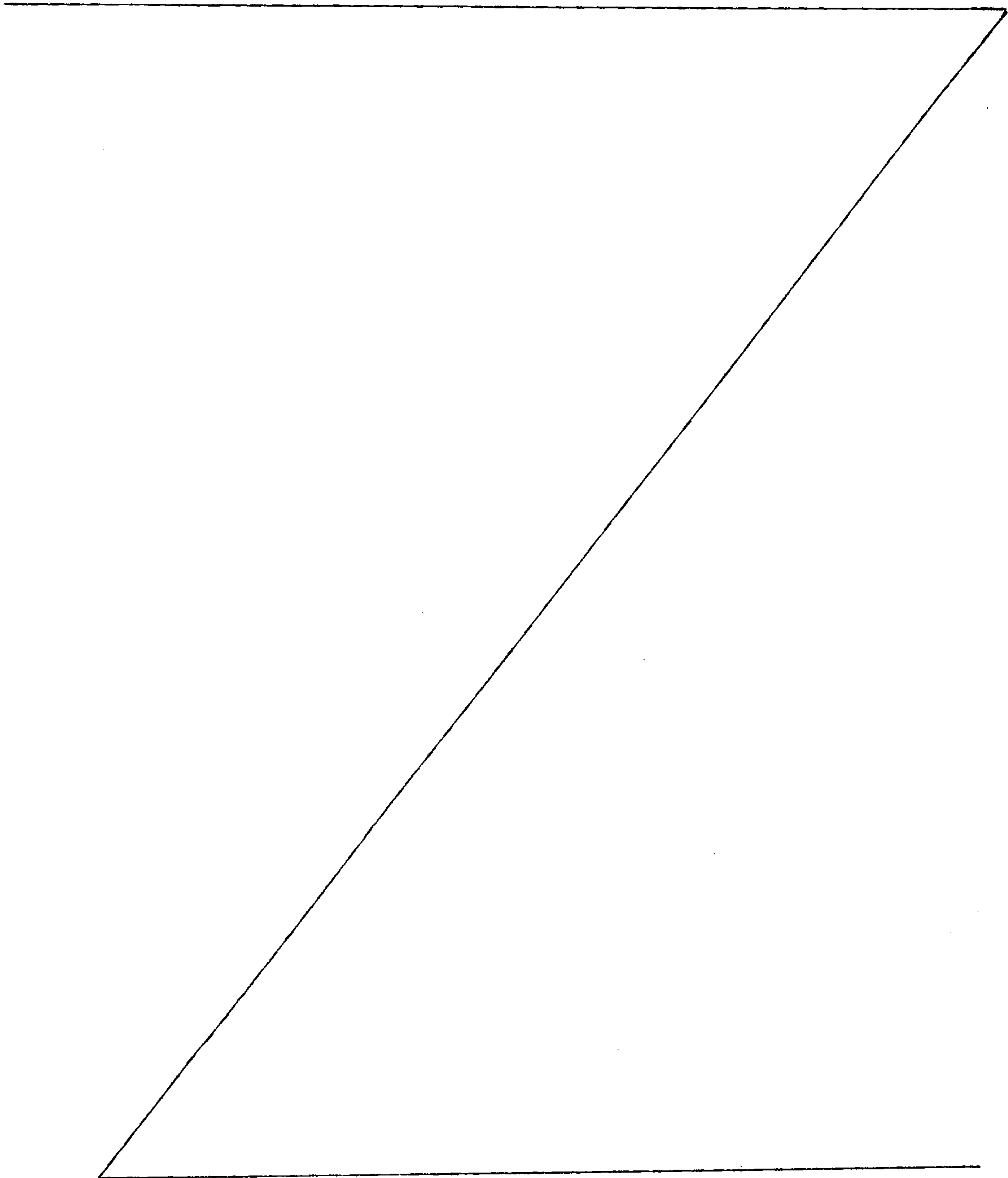
Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comprend des charges de renfort choisies dans le groupe comprenant des fibres de verre, fibres minérales, par exemple la wollastonite, fibres céramiques, fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide, charges minérales telles que le

3a

kaolin.

La concentration pondérale des charges de renfort est comprise avantageusement entre 1 % et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 15 et 50%.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre tous les additifs habituellement utilisés dans les compositions à base de polyamide utilisées pour la



fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, les pigments, colorants, plastifiants ou des agents modifiant la résilience.

5 A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les amines aromatiques.

Les stabilisants U.V. sont généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS.

10 Les compositions de l'invention sont obtenues par mélange des différents constituants généralement dans une extrudeuse mono ou baxis, à une température suffisante pour maintenir la résine polyamide en milieu fondu. Généralement, le mélange obtenu est extrudé sous forme de joncs qui sont coupés en morceaux pour former des granulés.

15 L'addition des additifs ou du système ignifugeant peut être réalisée par ajout de ces composés dans le polyamide fondu sous forme pure ou sous forme de mélange concentré dans une résine telle que par exemple une résine polyamide.

Les granulés obtenus sont utilisés comme matière première pour alimenter les procédés de fabrication d'articles moulés tels que les procédés d'injection, d'extrusion, d'extrusion-soufflage.

20 Ainsi, la composition de l'invention convient particulièrement pour la fabrication d'articles utilisés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique tels que éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

Les propriétés des compositions de l'invention sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

25

- Résistance à la flamme - test UL-94 selon la procédure des "Underwriters Laboratories"

Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 3,2, 1,6 mm et 0,8 mm.

Le résultat est codifié comme suit :

→N.C.: non classé (ignifugation faible)

30 →V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes (auto-extinction), goutte de polyamide enflammant le coton

→V-1 : temps moyen de combustion inférieur à 25 secondes (auto-extinction), pas d'inflammation du coton par la goutte

35 →V-0 : temps moyen de combustion inférieur à 5 secondes (auto-extinction), pas d'inflammation du coton

- Résistance au fil incandescent mesurée selon la norme IEC 695-2-1 sur des éprouvettes d'épaisseur 3,0 mm ; 1,6 mm et 1 mm.

Les propriétés mécaniques sont déterminées selon les méthodes suivantes :

- résistance à la traction selon la norme ISO R 527 après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et une humidité relative de 50 %
- 5 - allongement à la rupture selon la norme ISO 527
- module selon la norme ISO 527
- résistance aux chocs IZOD selon la norme ISO 179/leU
- résistance aux chocs CHARPY selon la norme ISO 179/leA
- résistance à la propagation de l'arc électrique selon la norme IEC 112

10

L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif et sans effet limitant sur la portée de l'invention.

Différentes compositions ont été fabriquées par mélange de polyamide avec un polyphosphate de mélamine, du trioxyde de molybdène et des fibres de verre.

- 15 Le mélange est réalisé dans une extrudeuse monovis à une température de 250°C. Le mélange est extrudé sous forme de joncs pour former des granulés par coupe de ces granulés.

Les matériaux utilisés sont :

- 20 Polyamide A : polyhexaméthylène adipamide (PA 6.6) commercialisé sous le nom commercial "Tecnonylon27 A 00*"
- Composé de mélamine B : Polyphosphate de mélamine commercialisé sous le nom commercial "MELAPUR 200*"
- Trioxyle de molybdène C : Molybdenum trioxyde MFR commercialisé par CLYMAX MOLYBDENUM USA.
- 25 Fibres de verre D : fibres de verre de diamètre 10 µm, sous forme de "chopped strands" commercialisées sous le nom commercial "FV-R123"
- Elastomère E LOTADER 3210* commercialisé par Elf Atochem
- F EXXELOR VA 1801* commercialisé par Exxon Chemicals.

- 30 La concentration en pourcentage pondéral de chaque composant et les propriétés mécaniques et d'ignifugation de chaque composition sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

* (marques de commerce)

Exemple	1	2	3	4	5	6
A	50	55	50	43	43	45
B	25	20	20	25	25	20
C	0	0	5	5	5	10
D	25	25	25	25	25	25
E	0	0	0	2	0	0
F	0	0	0	0	2	0
Résistance aux chocs Charpy entaillés KJ/m ²	4.1	4.6	5.3	5,3	5.1	5.6
Résistance aux chocs Charpy entaillés KJ/m ²	32.9	40	42	40	41	13.7
Résistance à la traction	133.5	140	156	149	154	102.7
Allongement à la rupture %	1.9	2.3	1.7	1,6	1.7	0.9
Module Mpa	11258	10735	11930	11700	12150	13543
Test UL-94 3.2/1.6/0.8 mm	V0/V0/V1	V0/V1/NC*	V0/V0/V0	V0/V0/V1	V0/V0/V1	V0/V0/V1
Test au filament incandescent à 3/1.6/1 mm	960/960/ 960	960/960/ 960	960/960/ 960	960/960/ 960	960/960/ 960	960/960/ 960
Test de résistance à la propagation de l'arc	<300V	non mesuré	>400V	>400V	>350	>400V

(*) Non Classable

- 5 Ces essais montrent que la présence de trioxyde de molybdène permet de diminuer la quantité de mélamine tout en gardant des propriétés d'ignifugation satisfaisantes, et d'obtenir des compositions présentant une bonne résistance au cheminement de l'arc.

REVENDICATIONS

1. Composition à base de polyamide comprenant un système d'ignifugation caractérisée en ce que ledit système d'ignifugation contient un dérivé de mélamine et un composé du molybdène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration pondérale en dérivé de mélamine est comprise entre 1 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la concentration pondérale en composé du molybdène est inférieure à 15 % en poids par rapport au poids de la composition.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que la concentration pondérale en composé du molybdène est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé du molybdène est choisi parmi le trioxyde de molybdène, l'octamolybdate d'ammonium et le disulfure de molybdène.

20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le dérivé de mélamine est choisi parmi le cyanurate de mélamine, le phosphate de mélamine et les polyphosphates et pyrophosphates de mélamine.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé de mélamine est le polyphosphate de mélamine.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la concentration pondérale en polyphosphate de mélamine est inférieure à 25% par rapport au poids de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge de renfort choisie parmi les fibres de verre, fibres minérales et fibres organiques résistantes à la chaleur.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un élastomère.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le système
10 ignifugeant comprend également un acide mono, di ou polycarboxylique.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'acide mono, di ou polycarboxylique est présent à une concentration pondérale comprise entre 0,01% et 3% par rapport au polyamide.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que l'acide est choisi parmi l'acide miristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide
20 oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pymélique, l'acide decanedioïque, l'acide dodécanodioïque, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et l'acide trimésique.

14. Article obtenu par moulage d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.