



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 77/00
C 08 K 3/22
C 08 K 5/02
C 09 K 3/28

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

624 973

②① Numéro de la demande: 12356/77

②② Date de dépôt: 10.10.1977

③③ Priorité(s): 11.10.1976 FR 76 31309

②④ Brevet délivré le: 31.08.1981

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1981

⑦③ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

⑦② Inventeur(s):
Jacqueline Cerny-Breyse, Lyon 3 (FR)
Robert Troncy, Oullins (FR)

⑦④ Mandataire:
Bovard & Cie., Bern

⑤④ Compositions à base de polyamide ignifugé.

⑤⑦ Ces compositions renferment un polyamide, un agent d'ignifugation qui est un composé halogéné et de l'oxyde de cadmium.

Les articles conformés à partir de ces compositions présentent à la fois le caractère ignifuge et une résistance élevée au cheminement d'arc.

REVENDECATIONS

1. Composition à base de polyamide ignifugé au moyen d'un dérivé halogéné, caractérisée en ce qu'elle renferme de l'oxyde de cadmium.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme, outre le polyamide [en pourcentage du poids total de la composition]:
 - de 5 à 25% d'un agent ignifugeant choisi parmi les dérivés halogénés
 - de 0,2 à 20% d'oxyde de cadmium.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le dérivé halogéné est choisi parmi les dérivés bromés et chlorés d'hydrocarbures mono ou polycycliques à caractère aliphatique ou aromatique.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dérivé halogéné est un produit de formule brute $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ obtenu par synthèse diénique entre 2 mol d'hexachlorocyclopentadiène et 1 mol de cyclooctadiène.
5. Articles conformés obtenus à partir des compositions selon l'une des revendications 1 à 4.

La présente invention a pour objet des compositions à base de polyamide ignifugé.

Divers moyens ont été proposés en vue de conférer un caractère ignifuge aux polyamides. Parmi ces moyens figure notamment l'incorporation dans la composition de polyamide de produits halogénés auxquels il est fréquent d'ajouter certains oxydes minéraux tels que ceux dérivés d'arsenic, de bismuth, d'antimoine (brevet français N° 1568952). L'utilisation de dérivés halogénés permet effectivement de conférer aux polyamides une résistance efficace au feu. Il a toutefois été constaté que ces articles fabriqués à partir de ces compositions présentent, en revanche, une résistance assez faible au cheminement d'arc (au sens de la norme NF C 26220). Or, dans de nombreuses applications, une résistance élevée au cheminement d'arc est une nécessité, en particulier dans les industries électriques ou électroniques.

La présente invention se propose donc de fournir des compositions à base de polyamides, conduisant à des articles présentant à la fois une bonne résistance au feu et au cheminement d'arc. Ces compositions, qui comprennent un polyamide et un dérivé halogéné, sont caractérisées en ce qu'elles renferment de l'oxyde de cadmium.

Plus précisément ces compositions renferment, outre le polyamide [pourcentage du poids total de la composition]:

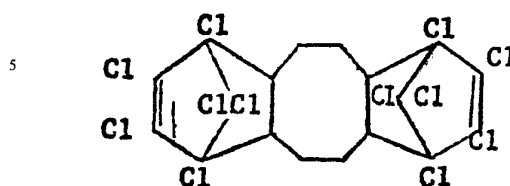
- de 5 à 25% d'un agent ignifugeant choisi parmi les dérivés halogénés
- de 0,2 à 20% d'oxyde de cadmium.

Le polyamide peut être choisi parmi les différents polymères de ce type disponibles. Il peut s'agir de produits obtenus par polycondensation de diacides et de diamines, ou par homopolycondensation d'acides-amides ou encore par polymérisation de lactames. A titre d'illustration, on peut mentionner notamment les polyhexaméthylène-adipamides et les polycaprolactames.

Par dérivé halogéné on désigne essentiellement dans l'invention les dérivés chlorés et bromés d'hydrocarbures mono ou polycycliques à caractère aliphatique ou aromatique. Parmi ces produits, on peut citer notamment le décabromodiphényle, le bisphénoltétrabromé, l'oxyde de décabromodiphényle, l'hexabromobenzène, le pentabromotoluène, les dérivés chlorés du diphenyle ou encore le produit de la synthèse diénique entre 2 mol d'hexachlorocyclopentadiène et 1 mol de cyclooctadiène. Ce produit répond à la formule

2

brute $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ — qui servira à la désigner par la suite — et il lui est en général attribué la formule:



La quantité d'agent ignifugeant (dérivé halogéné) représente de préférence 10 à 20% du poids total de la composition.

L'effet ignifuge des dérivés halogénés peut être renforcé avantageusement par l'emploi de certains composés minéraux tels que les oxydes cités précédemment (dérivés d'arsenic, de bismuth, d'antimoine) ou encore le borate de zinc. D'une manière générale la proportion d'additif minéral n'excède pas 40% du poids du dérivé halogéné.

S'agissant de l'oxyde de cadmium, on peut utiliser la variété amorphe aussi bien que la variété cristallisée. D'une manière générale, il est souhaitable d'utiliser un produit anhydre pour éviter tout dégagement d'eau lors de la mise en forme de la composition. L'oxyde est de préférence utilisé sous forme de poudre de granulométrie n'excédant pas 100 μ , par exemple comprise entre 5 et 100 μ .

Les compositions conformes à l'invention ont été définies ci-avant par leurs constituants essentiels. Ces compositions peuvent naturellement renfermer les adjuvants dont l'usage est généralement préconisé. Ainsi on peut incorporer dans ces compositions des charges renforçantes ou gélifiantes telles que des fibres de verre ou d'amiante, des microbilles de verre, du kaolin, du talc, de la silice, des micas, des bentonites ou des bentones. Les fibres de verre constituent les charges les plus couramment employées; le diamètre des fibres est en général compris entre 1 et 10 μ et leur longueur peut varier entre 2 et 6 mm. On obtient des articles doués de propriétés mécaniques améliorées en utilisant des fibres ensimées, par exemple au moyen de résines époxy, polyester, polyuréthanes, ou de polymères vinyliques.

Lorsque l'on utilise des charges telles que les charges précitées, la quantité de celles-ci peut représenter de 20 à 50% du poids total de la composition.

On peut également utiliser d'autres additifs, tels que des lubrifiants, des agents renforçateurs de choc, des agents antistatiques, des agents de cristallisation. Ces divers additifs, ainsi que leur emploi, sont largement décrits dans la littérature.

Les nouvelles compositions peuvent être transformées en articles finis ou semi-finis par application des techniques habituelles d'injection ou d'extrusion. En général, la transformation s'effectue dans une gamme de températures pouvant aller de 200 à 320°C. Les articles obtenus sont résistants au feu, ne conduisent pas, sous l'action d'une flamme, à la formation de gouttelettes de matière fondue, éventuellement enflammée, et présentent une excellente résistance au cheminement d'arc (selon la norme NFC 26220). De ce fait, bien que les domaines d'utilisation de tels articles soient très variés, ces articles conviennent particulièrement bien à des utilisations dans les industries en relation avec l'électricité (industries électrique, électronique, l'électroménager, la radio, l'automobile).

L'exemple suivant illustre l'invention.

Exemple:

- 60 Dans un mélangeur mécanique, on introduit:
 - 3650 g d'un polyhexaméthylène-adipamide ayant une masse moléculaire moyenne de 20000 et un indice de viscosité de 145 (déterminé par application de la norme ISO R 307)
 - 950 g du composé halogéné de formule brute $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ tel que décrit ci-avant
 - 100 g de borate de zinc de formule: $2 ZnO, 3 B_2O_3, 3,5 H_2O$
 - 100 g de trioxyde d'antimoine
 - 200 g d'oxyde de cadmium.

Après homogénéisation à température ambiante (25°C), la composition est introduite dans une boudineuse monovis de laboratoire dont la vis a un diamètre de 45 mm et une longueur de 900 mm. Cette boudineuse est équipée d'une filière cylindrique ayant un diamètre de 3 mm.

Les températures sont les suivantes:

- 250-260°C dans la zone d'alimentation
- 270-275°C dans les zones de fusion et compression
- 260°C à la filière.

Le débit de la machine est de 15 kg/h.

Le jonc obtenu est découpé en granulés et stocké à l'abri de l'humidité.

On moule par injection entre 270 et 290°C des éprouvettes de $127 \times 12,7 \times 1,6$ mm que l'on soumet au test Underwriters Laboratories UL 94 (vertical) [tel que décrit dans le document 9750-1 du Bureau de normalisation des matières plastiques] pour mesurer le degré d'ignifugation: on obtient le classement 94 VO.

On effectue également le test de mesure de la résistance au cheminement d'arc tel que défini dans la norme NF 26220: on obtient un indice supérieur à 425 V.

10 A titre de comparaison, si l'on n'utilise pas d'oxyde de cadmium, la valeur obtenue est de 350 V, le classement étant également 94 VO au test d'ignifugation.