



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0522/84

(51) Int.Cl.5

C 08 K 13/02

(22) Indleveringsdag: 06 feb 1984

(41) Alm. tilgængelig: 08 aug 1984

(44) Fremlagt: 05 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 feb 1983 IT 19452/83

(71) Ansøger: *MONTEDISON S.P.A.; 31, Foro Buonaparte; Milano, IT

(72) Opfinder: Renzo *Fontanelli; IT, Gianluigi *Landoni; IT, Giovanni *Legnani; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Selvslukkende polymere blandinger indeholdende et brandhæmmende middel

(56) Fremdragne publikationer

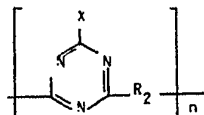
EP off.g.skrift nr. 23353

(57) Sammendrag:

522-84

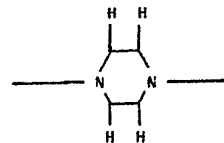
Selvslukkende polymere midler på basis af termoplastiske polymere omfatter for hver 100 vægtdele af det totale middel:

- 1) fra 10 til 20 vægtdele af et ammoniumphosphat eller et aminphosphat; og
- 2) fra 5 til 8 vægtdele af en oligomer eller polymer afledt af 1,3,5-triazin, med den almene formel:



hvor X er en R_1 -NH gruppe eller et heterocyclisk radikal, som i ringen mindst indeholder et nitrogenatom, og som er bundet til triazinringen via et sådant nitrogenatom, R_1

er alkyl eller cycloalkyl, R_2 er et divalent radikal af piperazin, af typen



eller et divalent radikal af typen $-N-(CH_2)_m-N-$, $n =$ et helt tal fra 2 til 50, og m er et helt tal fra 2 til 6.

Opfindelsen angår selvslukkende polymerblandinger baseret på termoplastiske polymerer, især olefiniske polymerer eller copolymerer såsom f.eks. polypropylen og polyethylen indeholdende som brandhæmmende middel en blanding af en phosphorforbindelse og en vanduopløselig nitrogenholdig forbindelse.

På dette område kender man forskellige fremgangsmåder til at reducere eller eliminere polymerernes brændbarhed. F.eks. er nogle få sådanne processer baseret på anvendelsen af metalforbindelser, især forbindelser af antimon, vismut eller arsen, i kombination med delvist halogenerede og termisk ustabile organiske forbindelser, såsom chlorerede, paraffiniske voksarter. Andre nyligere processer er baseret på anvendelsen af organiske eller uorganiske phosphorforbindelser kombineret med organiske nitrogenholdige forbindelser, generelt en harpiks, der er fremstillet ved kondensation af urinstof, melamin eller dicyandiamid med formaldehyd.

De sidst angivne retarderende systemer bibringer polymeren, der indeholder disse, den egenskab, at den kan danne en carbonholdig remanens i tilfælde af brand eller applikation af en flamme. Retarderende systemer af denne type udviser sædvanligvis adskillige fordele: fravær af korrosion i de maskiner, hvori polymererne behandles, lavere udvikling af røg i sammenligning med de systemer, der indeholder metalforbindelser og halogencarbonhydrider, og fremfor alt den mulighed, at man kan bibringe polymererne tilfredsstillende antifulammeegenskaber med en mindre mængde af totalt additiv og derfor uden nogen ekstrem forværring af polymerernes mekaniske egenskaber.

Fra EP ansøgningsskrift nr. 0 023 353 er det kendt at bibringe termoplastiske polymerer tilfredsstillende brandhæmmende egenskaber ved til disse at tilsætte særlige phosphorforbindelser og vanduopløselige nitrogenholdige

forbindelser bestående af en oligomer eller en polymer indeholdende en monomerenhed med en -CO-gruppe forbundet til en



hvor n er enten 2 eller 3, og som er en del af en ring. De kendte polymere omfatter ikke aminoplastiske harpikser og frembyder den fordel, at de i tilfælde af brand giver
10 anledning til en endnu mindre udvikling af mørktfarvet røg.

En ulempe ved disse brandhæmmende termoplastiske polymerer er imidlertid, at den nitrogenholdige forbindelse kun
15 kan fremstilles ved brug af phosgen, dvs. en stærk toksisk ingrediens.

For at løse dette problem er det formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en alternativ selvslukkende polymerblanding, der indeholder et brandhæmmende middel, som bibringer polymerblandingen en lille udvikling af mørkfarvet røg og som ikke har den ovennævnte ulempe.
20

Ifølge opfindelsen opnås dette ved at tilvejebringe selvslukkende polymerblandinger, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art og som er ejendommelig ved det, der er angivet i den kendetegnende del af krav 1.
25

Det har overraskende vist sig, at den nitrogenholdige, vanduopløselige forbindelse ifølge opfindelsen, der strukturemæssigt adskiller sig fra de kendte forbindelser, er i stand til at bibringe termoplastiske polymerer tilfredsstillende brandhæmmende egenskaber og bevirke, at
30 der de derved brandhæmmende termoplastiske polymerer ved forbrænding giver en lille udvikling af mørkfarvet røg,
35

ligesom den på grund af sin struktur er mindre belastende ved fremstilling af sådanne polymerer i industriel skala.

Eksempler på radikaler af R_1 -typen er: methyl, ethyl, propyl, n-butyl, isobutyl, hexyl, octyl decyl, dodecyl, cyclohexyl, propyl-cyclohexyl, butyl-cyclo-hexyl, decyl-cyclohexyl.

Eksempler på heterocycliske grupper defineret som X er givet ved radikalerne morpholin, piperidin og piperazin.

Eksempler på radikaler af R_2 -typen er ethylendiamin, tetramethylendiamin, pentamethylendiamin, hexamethylendiamin og piperazin.

Forbindelserne med formlen (I) fremstilles ved, at man først ved temperaturer mellem -10° og $+10^{\circ}\text{C}$ og ved et pH fra 5 til 7 omsætter cyanursyre-chloridet, i et polært solvent, såsom f.eks. acetone, vand, osv., med en amin med formlen $R_1\text{-NH}_2$, eller med en heterocyclisk forbindelse, der i ringen indeholder et nitrogenatom, i et molært forhold på 1:1, hvor R_1 har den før angivne betydning, hvorved man opnår 4-amino-derivatet af 2,6-dichlor-1,3,5-triazin.

Et sådant derivat bliver derpå efter separation, i varm tilstand og i et apolært solvent, omsat med en amin med formlen $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m\text{-NH}_2$ eller med piperazin, eller med en blanding af sådanne forbindelser, idet man anvender et molært forhold mellem traizin-derivat og amin og/eller piperazin på 1:1.

Blandt de forskellige anvendelige phosphater foretrækkes de ammoniumpolyphosphater, der falder inden for den alme-
ne formel $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, hvor n er et helt tal, som er lig med eller over 2; fortrinsvis bør molekylvægten af polyphosphaterne være stor nok til at sikre en lav oplø-

selighed i vand.

Sammensætningen af de polyphosphater, der har den før angivne formel, hvori n er et tilstrækkeligt stort tal, der
5 fortrinsvis ligger fra 50 til 500, er i praksis dem, der svarer til formlen for metaphosphaterne $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$.

Et eksempel på sådanne polyphosphater er et, der er kendt under varemærket "Exolit[®] 263" (fabrikeret og solgt af
10 Hoechst) og med sammensætning $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, hvor n er over 50; et andet eksempel er det produkt, der er kendt under varemærket "Phos-Check P/30" (produceret af Monsanto Chemical Co.) og med en lignende sammensætning.

15 Andre anvendelige phosphater er dem, der er afledt af aminer, såsom f.eks. dimethylammoniumphosphat eller diethylammoniumphosphat, ethylendiaminphosphat, melamin-ortho- eller pyrophosphat.

20 Nogle få eksempler, der illustrerer fremstillingen af nogle forbindelser, der er dækket af den almene formel (I), er givet i det følgende. Alle dele, der er angivet i et sådant præparat, skal - med mindre andet er angivet - betragtes som vægtdele.

25

EKSEMPEL 1

110,6 dele cyanursyrechlorid og 400 dele acetone blev indført i en 2-liter beholder forsynet med omrører, ter-
30 mometer, dråbetragt og kølebad.

Man omrørte, indtil det opnåede en opløsning, og derpå tilsættes der 400 dele is og 100 dele vand, hvorved der fremkom en findelt suspension.

35

Under external afkøling og overholdelse af pH-værdien mellem 5 og 7 og temperaturen fra -10° til $+10^\circ\text{C}$ indfør-

te man samtidigt 51,1 dele piperidin i 200 dele vand og 33 dele natriumcarbonat i 200 dele vand.

5 Ved afslutningen af reaktionen blev det fremkomne hvide produkt filtreret og derpå vasket med vand.

Efter tørring ved 50 - 60 °C under vacuum fremkom der 130,6 dele 2,6-dichlor-4-piperidin-1,3,5-triazin (1) smeltepunkt = 87 - 88 °C) med et udbytte på 93,5%.

10 Strukturen af denne forbindelse blev påvist ved spektrophotometrisk analyse.

15 Til en 1-liter beholder forsynet med omrører, termometer, tilbagesvaler og varmebad tilførte man 400 dele af et apolært solvent (en blanding af triisopropylbenzener), og derpå 42,2 dele af produkt (1) og 16,3 dele piperazin.

20 Man opvarmede til 100 °C og bibeholdt denne temperatur i 3 timer.

15,2 dele fast kaustisk soda blev tilført efterhånden, der blev opvarmet til 150 °C, og man bibeholdt massen ved denne temperatur i 20 timer.

25 Efter afkøling blev det fremkomne produkt filtreret, grundigt vasket med kogende vand og tørret.

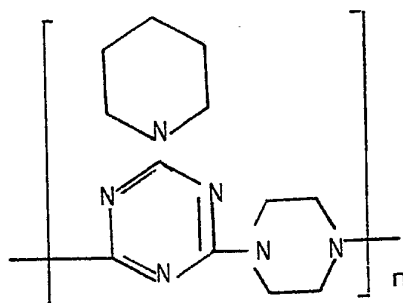
30 Der fremkom 46,5 dele af produkt (2) med et udbytte på 93%.

Produktet var uopløseligt i de almindelige organiske solventer og i vand, idet opløselighedsværdierne deraf ved stuetemperatur er lavere end 0,1%.

35 Sådanne produkter udviste et smeltepunkt, som er større end 290 °C og havde følgende formel:

(2)

5



hvor $n = 12$.

10

EKSEMPEL 2

15

I det samme apparat som i eksempel 1 tilførte man 73,76 dele cyanursyrechlorid og derpå 300 dele acetone, under omrøring indtil komplet opløsning.

Ved tilsætning af 300 dele is og 100 dele vand bragte man dette chlorid til at bundfælde i form af fine partikler.

20

Ved et pH mellem 5 og 7 og under overholdelse af en temperatur fra -10° til $+10^{\circ}\text{C}$ ved hjælp af ydre afkøling tilførte man efterhånden samtidigt 51,7 dele ter.octylamin og 22 dele natriumcarbonat, opløst i 100 cm^3 vand.

25

Ved afslutningen af reaktionen blev det resulterende produkt filtreret og derpå vasket på filteret med isvand.

30

Der fremkom 92 dele 2,6-dichlor-4-ter.octylamin-1,3,5-triazin (3) med en smeltetemperatur på fra 74 til 75°C , idet udbyttet er 83%.

35

Til det samme apparat som det i eksempel 1 beskrevne tilførte man efterhånden 69,3 dele af produktet (3) ved siden af 400 dele xylen.

Opløsningen blev holdt under omrøring og derpå tilsattes 22,2 dele piperazin. Der blev opvarmet til 100°C , og

denne temperatur blev bibeholdt i 2 timer. Derpå tilsættes 21 dele fast kaustisk soda, og det hele blev derpå opvarmet under tilbagesvaling i 20 timer.

- 5 Efter afkøling blev det resulterende produkt filtreret, vasket med vand og tørret.

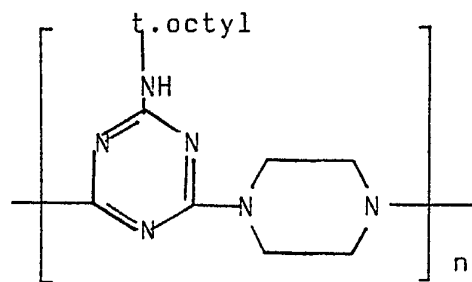
Der opnåedes 68,2 dele af produkt (4) med et udbytte på 97%.

10

Produktet var opløseligt i vand og i de sædvanlige organiske solventer og havde formlen:

15

20



hvor $n = 15$.

25

EKSEMPEL 3

30

Til det samme apparat som det i eksempel 1 angivne tilførte man 74 dele cyanursyrechlorid, som blev opløst i 300 dele acetone.

35

Efter bundfældning af chloridet i form af fine partikler tilførte man samtidigt 35 dele morpholin opløst i 150 dele vand og 22 dele natriumcarbonat opløst i 150 dele vand, mens man bibeholder en pH-værdi mellem 5 og 7 og en temperatur fra $+10^{\circ}$ til -10°C .

Total reaktionstid = 4 timer.

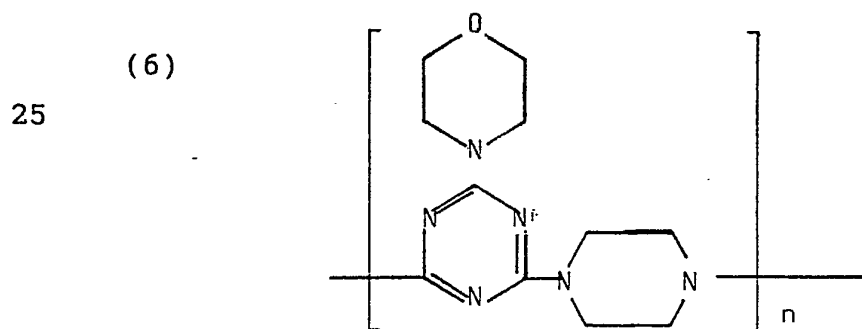
Det resulterende hvide bundfald blev filtreret, idet der således efter tørring fremkommer 93 dele 2,6-dichlor-4-morpholin-1,3,5-triazin (5) i et udbytte af 98,5% (produktets smeltetemperatur = 152 - 154 °C).

I det samme apparat som det i eksempel 1 angivne opløste man 40 dele af produktet (5) i 500 dele xylen. Man tilsatte 15,5 dele piperazin og efter 15 minutters omrøring 14 dele fast kaustisk soda.

Der blev derop opvarmet under tilbagesvaling i 20 timer.

Efter afkøling til stuetemperatur blev det resulterende produkt filtreret og grundigt vasket med varmt vand.

Efter tørring fremkom der 43 g af produkt (6), som er uopløseligt i vand og i sædvanlige organiske solventer. Et sådant produkt havde en smeltetemperatur, der var større end 290 °C, og det havde formlen:



hvor $n = 15$.

EKSEMPEL 4

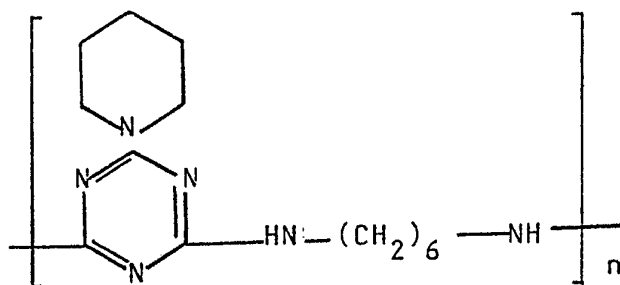
58,3 dele af produkt (1) fra eksempel 1 blev kondenseret i 24 timer under tilbagesvaling med 30,5 dele hexamethylendiamin i 500 dele xylen og 21 dele fast kaustisk soda.

Efter afkøling, filtrering, vaskning med vand og tørring fremkom der 71,8 dele af produkt (7), der var uopløseligt i vand og i de sædvanlige organiske solventer.

5 Produktet havde formelen:

(7)

10



15 hvor $n = 20$.

De selvslukkende polymerblandinger ifølge opfindelsen kan fremstilles i overensstemmelse med kendte metoder: f.eks. bliver ammoniumphosphatet eller phosphatet af en amin først grundigt blandet med den findelte triazin-nitrogenholdige forbindelse (der fortrinsvis indeholder partikler under $75\text{ }\mu\text{m}$), og den således fremkomne blanding tilsættes til den termoplastiske polymer i en turbo-mixer til dannelselse af en homogen blanding, som ekstruderes og granuleres. Det således fremkomne, granulære produkt kan omdannes til forskellige genstande i overensstemmelse med enhver af de kendte støbeteknikker.

De brandhæmmende additiver kan passende også anvendes på det område, der omfatter brandhæmmende malinger.

For at bestemme de selvslukkende egenskaber af de polymerer midler, der indeholder de brandhæmmende additiver, kan man gå frem således: det granulære produkt anvendes til at støbe 3 mm tykke plader i en MOORE pladepresse, ved at arbejde i 7 minutter under et tryk på 40 kg/cm^2 og ved en passende temperatur.

Graden af den selvslukkende evne kan bestemmes ved at måle oxygen-indexet (i henhold til ASTM D-2863) i et Stanton Redcroft apparat, eller ved at anvende UL-94 standarderne (publiceret af "Underwriters Laboratories", U.S.A.), hvilket tilvejebringer en evaluering af graden af plastiske materialers selvslukkende evne.

I de prøver, der er registreret i den følgende tabel, i forbindelse med midler, der indeholder oligomererne eller polymererne med formlerne (2), (4), (6) og (7) fremstillet i henhold til de foregående eksempler, anvendte man den vertikale brændeprøve, der muliggør, at man kan klassificere materialerne på følgende tre niveauer: 94 V-0, 94 V-1 og 94 V-2, hvilket i aftagende rækkefølge udtrykker graden af ubrændbarhed.

En isotaktisk polypropylen i flager og med et smelteflyde-index lig 12 blev anvendt som termoplastisk polymer.

De i eksemplerne 1-7 i tabellen fremstillede selvslukkende polymerblandinger gav ved forbrænding en røg, der var lige så lidt mørkfarvet som røgen fra de selvslukkende polymerblandinger, der er kendt fra EP 23353.

25

30

35

TABEL

Selvslukkende blandinger baseret på polypropylen

	Vægtdele						
	Eks. 1	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5	Eks. 6	Eks. 7
Polypropylen	78	78	78	75	78	78	78
Antioxidant (*)	1	1	1	1	1	1	1
Ammoniumpolyphosphat ("Exolit® 263")	14	15	15,50	18	15	15	15
Forbindelse med formel (2)	7	6	5,50	6			11
Forbindelse med formel (4)					6		
Forbindelse med formel (6)						6	
Forbindelse med formel (7)							6

Oxygenindex	28,0	29,5	29,0	30,0	27,0	28,0	26,0
UL - 94 (0,32 cm)	V2	VO	VO	VO	V2	VO	V2

(*) Blanding af 6 dele dilauryl-thiodipropionat og 4 dele tetra[3-(3,5-di-t.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] af pentaerythritol.

P a t e n t k r a v :

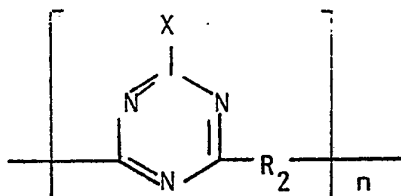
1. Selvslukkende polymerblandinger baseret på termoplas-
 5 tiske polymerer indeholdende som brandhæmmende middel en
 blanding af en phosphorforbindelse og en vanduopløselig
 nitrogenholdig forbindelse, k e n d e t e g n e t ved,
 at det brandhæmmende middel for hver 100 vægtdele total
 blanding indeholder

10

- (1) fra 10 til 20 vægtdele af et ammoniumphosphat, et
 ammoniumpolyphosphat eller et aminphosphat; og
- (2) fra 5 til 8 vægtdele af en nitrogenholdig, vanduo-
 pløselig forbindelse bestående af en oligomer eller
 15 en polymer af et 1,3,5-triazin-derivat, og med den
 almene formel:

20

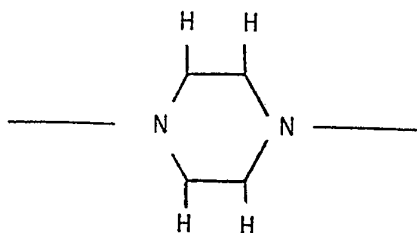
(I)



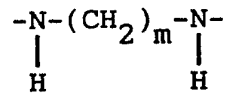
25

hvor X er en gruppe med formel $R_1\text{-NH}$; eller en heterocyc-
 lisk gruppe indeholdende mindst et nitrogenatom i ringen,
 og bundet til triazinringen via et af disse nitrogenato-
 mer, R_1 er et alkyl indeholdende fra 1 til 20 carbonato-
 mer, eller et cycloalkyl indeholdende fra 6 til 20 car-
 30 bonatomer, R_2 er et divalent radikal af piperazin, af ty-
 pen

35



eller et divalent radikal af typen



5

n er et helt tal fra 2 til 50, men fortrinsvis fra 5 til 20, m er et helt tal fra 2 til 6.

10

2. Blandinger ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den termoplastiske polymer er en olefinisk polymer eller copolymer.

15

3. Blandinger ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den olefinisk polymer er polypropylen.

20

25

30

35