

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144275 B

(21) Ansøgning nr. 4490/77 (51) Int.Cl.³ C 08 K 3/22
(22) Indleveringsdag 10. okt. 1977 C 08 K 3/38
(24) Løbedag 10. okt. 1977
(41) Alm. tilgængelig 12. apr. 1978
(44) Fremlagt 1. feb. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 11. okt. 1976, 7631309, FR

(71) Ansøger RHONE-POULENC-INDUSTRIES, 75 Paris 8, FR.

(72) Opfinder Jacqueline Cerny, FR: Robert Troncy, FR.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Brandhæmmende polyamidformstof
med god modstandsdygtighed mod
lysbuevandring.

Den foreliggende opfindelse angår brandhæmmende polyamidformstof-
fer med god modstandsdygtighed mod lysbuevandring. Man har fore-
slået forskellige midler til at bibringe polyamider brandhæmmende
egenskaber. Blandt disse midler skal især nævnes inkorporering
af halogenholdige forbindelser i polyamidformstoffet, hvortil
der hyppigt sættes visse mineralske oxider, såsom oxider afledt
af arsen, bismuth og antimon, jfr. fransk patentskrift nr. 1 568
952. Anvendelsen af halogenholdige forbindelser muliggør, at poly-

DK 144275 B

amidene bibringes en effektiv brandmodstandsdygtighed. Det er imidlertid konstateret, at genstande fremstillet ud fra disse formstoffer til gengæld får en temmelig lav modstandsdygtighed mod lysbuevandring (overslag) som beskrevet i normen NF C 26220. Men ved talrige anvendelser er en høj modstandsdygtighed mod lysbuevandring en nødvendighed, især indenfor den elektriske eller elektroniske industri.

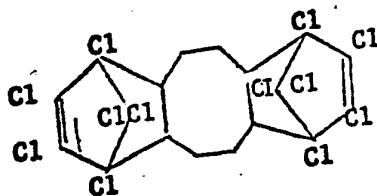
Formålet med den foreliggende opfindelse er at angive polyamidformstoffer, der kan formes til genstande, der både udviser en god brandmodstandsdygtighed og en god modstandsdygtighed mod lysbuevandring. Formstofferne ifølge opfindelsen, er af den i krav 1's indledning anførte art, og de er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte

I DE offentliggørelsesskrift 2 203 704 omtales selvslukkende polyamidblandinger, der indeholder 6-30 vægtprocent halogenholdig forbindelse og eventuelt også oxider af antimon, jern, zink, bly eller blandinger deraf og salte af metallerne i det periodiske systems gruppe Ia, 2a eller 2b (zink, cadmium og kviksølv). Et salt som cadmiumcarbonat vil ganske vist dekomponeres til cadmiumoxid ved opvarmning til temperaturer på under 500°C, men dog først ved temperaturer væsentligt over forarbejdningstemperaturen af polyamiderne ifølge opfindelsen, der er af størrelsesordenen 200 - 320°C. De i DE offentliggørelsesskrift 2 203 704 omhandlede polyamidformstoffer forarbejdes ved 270 - 300°C, og denne temperatur er ikke tilstrækkelig høj til omdannelsen af cadmiumcarbonat til oxid.

Det indgående polyamid kan vælges blandt alle de forskellige polymere af denne type. Det kan dreje sig om produkter opnået ved polykondensation af dicarboxylsyrer og diaminer eller ved homopolykondensation af aminosyrer eller ved lactampolymerisation. Som eksempel kan især nævnes polyhexamethylen-adipamider og polycaprolactamer.

Ved "halogenholdig forbindelse" forstår man her chlorholdige og bromholdige derivater af mono- eller polycycliske carbonhydrider med alifatisk eller aromatisk karakter. Blandt disse produkter kan man især nævne decabrom-diphenyl, bis-tetrabromphenol, decabrom-diphenyl-oxid, hexabrombenzen, pentabromtoluen, chlorerede derivater af diphenyl og reaktionsproduktet fra en diensyntese

mellem 2 mol hexachlorcyclopentadien og 1 mol cyclooctadien.
 Dette produkt svarer til bruttoformlen $C_{18}H_{12}Cl_{12}$, hvorved det vil betegnes i det følgende, og tillægges i almindelighed formelen



Anvendelige halogenholdige forbindelser er velkendte fra litteraturen jvf. f.eks. FR-patentskrifterne 2 149 528, 2 169 363, 2 218 359 og 2 304 648 samt GB-patentskrift nr. 1 090 598.

Den anvendte mængde brandhæmmende halogenholdige forbindelse udgør 5-25, fortrinsvis 10-20 vægtprocent, af den totale blanding.

Den brandhæmmende virkning af halogenforbindelserne forstærkes yderligere ved anvendelse af visse mineralske forbindelser, såsom de ovennævnte oxider (afledt af arsen, bismuth eller antimon) eller også af zinkborat. Mængden af mineralsk additiv, heri ikke medregnet cadmiumoxidindholdet, overskrider ikke 40 vægtprocent af halogenforbindelsen.

Hvad angår cadmiumoxidet, kan man anvende den amorfe varietet såvel som den krystallinske varietet. Det er i regelen ønskværdigt, at anvende et vandfrit produkt for at undgå enhver afgivelse af vand under formgivningen af blandingen. Oxidet anvendes fortrinsvis i form af et pulver med en granulometri, der ikke overstiger $100\mu\text{m}$, og som f.eks. er 5 - $100\mu\text{m}$.

De omhandlede formstoffer er defineret i krav 1 ved hjælp af deres hovedbestanddele. De kan naturligvis også indeholde de sædvanlige tilsætningsstoffer. Således kan man i blandingerne inkorporere forstærkningsstoffer eller geleringsmidler, såsom glas- eller asbestfibre, mikrokugler af glas, kaolin, talkum, siliciumdioxid, bentonitter eller bentoner. Glasfibre er de

hyppigst anvendte fyldstoffer, og deres diameter er i regelen 1 - 10 μ m, mens deres længde kan variere mellem 2 og 6 mm. Man kan opnå emner med forbedrede mekaniske egenskaber ved at anvende fibre, der er indfedtede, f.eks. med epoxy-, polyester- eller polyurethanformstoffer eller vinylpolymere.

Når man anvender de ovennævnte fyldstoffer kan mængden af disse udgøre 20-50 vægtprocent af den totale blanding.

Man kan ligeledes anvende andre additiver, såsom smøremidler, slagstyrkeforbedrende midler, antistatiske midler og krystallisationsfremmende midler. Disse forskellige additiver samt deres anvendelse er beskrevet i litteraturen.

De omhandlede formstoffer kan omdannes til halvfærdige eller færdige emner ved anvendelse af de sædvanlige sprøjttestøbnings- eller ekstruderingssteknikker. I regelen gennemføres formningen indenfor et temperaturområde på 200-320°C. De opnåede genstande er brandmodstandsdygtige, og de fører ikke under flammepåvirkning til dannelse af dråber af smeltet materiale, der eventuelt antændes, ligesom de har en fremragende modstandsdygtighed mod lysbuevandring (efter normen NF/C 26 220). Selv om anvendeligheden af de ovennævnte genstande er meget bred, egner de sig særlig godt til anvendelser i forbindelse med elektricitet (elektrisk industri, elektronikindustri, elektriske husholdningsartikler, radio- og automobilindustrien).

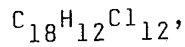
Opfindelsen illustreres nærmere ved nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

I en mekanisk blander indføres:

3650 af et polyhexamethylen-adipamid med en middelmolekylvægt på 20 000 og et viskositetsindex på 145 (bestemt efter normen ISO R 307),

950 g af den ovennævnte halogenforbindelse med bruttoformlen



100 g zinkborat med formlen: $2 ZnO, 3 B_2O_3, 3,5 H_2O$

100 g antimontrioxid

200 g cadmiumoxid.

Efter homogenisering ved omgivelsestemperaturen ($25^{\circ}C$) indføres blandingen i en laboratorie-enkeltsnekkepresse, hvori snekken har en diameter på 45 mm og en længde på 900 mm. Denne presse er forsynet med en cylindrisk dyse med en diameter på 3 mm.

Temperaturerne er følgende:

250 - $260^{\circ}C$ i fødningszonen
270 - $275^{\circ}C$ i smeltnings- og pressezonen
 $260^{\circ}C$ ved dysen.

Det opnåede emne skæres i stykker til et granulat og lagres under udelukkelse af fugtighed.

Ved 270° - $290^{\circ}C$ sprøjttestøber man prøvelegemer på $127 \times 12,7 \times 1,6$ mm, som man underkaster prøven Underwriters Laboratories UL 94 (vertikal) som beskrevet i dokument 9750-1 Bureau de Normalisation des Matières Plastiques til måling af brandhæmningsgraden: man opnår klassifikationen 94 V-0.

Man foretager ligeledes en prøve til måling af modstandsdygtigheden mod lysbuevandring som beskrevet i normen NF 26220: man opnår et index på over 425 Volt.

Til sammenligning er værdien uden anvendelse af cadmiumoxid 350 Volt, mens klassifikationen ved brandhæmningsprøven ligeledes er 94 V-0.

EKSEMPEL 2

I en mekanisk blander indføres:

3650 g af et polyhexamethylen-adipamid med en middelmolekylvægt på 20 000 og et viskositetsindex på 145 (bestemt efter normen ISO R 307),

1050 g af den ovennævnte halogenforbindelse med bruttoformlen

$C_{12}H_{12}Cl_{12}$,

300 g cadmiumoxid.

Efter homogenisering ved omgivelsestemperaturen (25°C) indføres blandingen i en laboratorie-enkeltsnekkepresse, hvori snekken har en diameter på 45 mm og en længde på 900 mm. Denne presse er forsynet med en cylindrisk dyse med en diameter på 3 mm.

Temperaturen er følgende:

250-260°C i fødningszonen

270-275°C i smeltnings- og pressezonen

260° C ved dysen

Maskinens produktionshastighed er 15 kg/time.

Det opnåede emne skæres i stykker til et granulat og lagres under udelukkelse af fugtighed.

Der sprøjtestøbes prøvelegemer analogt med de i eksempel 1 beskrevne, og prøvelegemerne underkastes de samme to afprøvninger, som beskrevet i eksempel 1. Herved opnås de samme måleresultater, d.v.s. en brandhæmningsgrad svarende til 94 V-0 og et index for modstandsdygtighed mod lysbuevandring på over 425 volt.

P a t e n t k r a v :

1. Brandhæmmende polyamidformstof, der som brandhæmmende middel indeholder en halogenholdig forbindelse valgt blandt bromerede og chlorerede derivater af mono- eller polycycliske carbonhydrider med alifatisk eller aromatisk karakter i en mængde på 5-25 vægtprocent, beregnet på den totale blanding, og jævnt fordelte partikler af et metaloxid, eventuelt 20-50 vægtprocent af fyldstoffer beregnet på den totale blanding, samt eventuelt sædvanlige tilsætningsstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at det som metaloxid indeholder cadmiumoxid i en mængde på 0,2-20 vægtprocent, beregnet på den totale blanding, og at det eventuelt tillige indeholder op til 40 vægtprocent, beregnet på halogenforbindelsen, af zinkborat, og/eller oxider af arsen, bismuth og antimon.

2. Formstof ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den halogenholdige forbindelse er et produkt med bruttoformlen $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ opnået ved diensyntese mellem 2 mol hexachlorcyclopentadien og 1 mol cyclooctadien.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2203704
FR patent nr. 1568952.