



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8602359

Nederland

⑲ NL

⑤4 Vlamvertragende polymeersamenstellingen.

⑤1 Int.Cl⁴.: C08K 5/05, C08L 23/00, C08L 55/02, C08L 25/04, C08L 77/00.

⑦1 Aanvrager: Bromine Compounds Ltd. te Beer-Sheva, Israël.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8602359.

②2 Ingediend 17 september 1986.

③2 Voorrang vanaf 20 september 1985.

③3 Land van voorrang: Israël (IL).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 76434 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 april 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vlamvertragende polymeersamenstellingen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op vlamvertragende polymeersamenstellingen. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op vlamvertragende polymeersamenstellingen, die een veelzijdig vast vlamvertragingsmiddel bevatten.

- 5 Het is bekend, dat halogeen bevattende verbindingen veelal gebruikt worden met polymeren, waarbij de vlamvertragende eigenschap verleend wordt door het daarin aanwezige halogeen. Een groot aantal verschillende samenstellingen is bekend om polymeren onontvlambaar of zelfdovend te maken, welke samenstellingen in het algemeen gebaseerd
10 zijn op het gebruik van verschillende gehalogeneerde verbindingen. Het is ook bekend, dat bepaalde broomsamenstellingen werkzaamere vlamvertragende middelen zijn dan overeenkomstige chloorverbindingen.

- Volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.864.306 worden mengsels van polymeren met vlamvertragende middelen, bestaande uit esters van
15 gebromeerd dipentaerytritool beschreven. Deze brandvertragende middelen hebben een relatief laag broomgehalte, in het traject tussen 37% voor de dibenzoaat- en 53% voor de diacetaatesters van tetrabroomdipentaerytritool. Laatstgenoemde heeft het nadeel een viskeuze vloeistof te zijn, hetgeen speciale hanteling bij de bereiding van geschikte formuleringen
20 vereist. Zoals bekend hanteren samenstellers van thermoplasten zoals polyalkenen, styrenen enz. liever vrijstromende poeders als toevoegsels dan vloeibare.

- De opname van vlamvertragend middel kan in sommige polymeren de lichtstabiliteit beïnvloeden, in het bijzonder wanneer het blootstelling
25 ling in de buitenlucht betreft. Het is bekend, dat gebromeerde alifatische neopentylstructuren een betere UV-stabiliteit bewerkstelligen.

- Een andere belangrijke eigenschap, die vereist is voor vlamvertragende polymeersamenstellingen, is de thermische stabiliteit. Een doelmatig vlamvertragend middel dient ook een goede thermische stabiliteit
30 te bezitten.

- Het is een oogmerk van de onderhavige uitvinding nieuwe vlamvertragende polymeersamenstellingen te verschaffen, die een vlamvertragend middel met een hoog broomgehalte bevatten. Het is een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding nieuwe vlamvertragende polymeersamenstellingen
35 gen te verschaffen, die bromeringsmiddelen van het gebromeerde neopentyltype bevatten. Het is nog een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding nieuwe vlamvertragende polymeersamenstellingen te verschaffen, die een vlamvertragend middel in vrij stromende vorm bevatten. Derhalve

bestaat de uitvinding uit vlamvertragende polymeersamenstellingen, die een gemakkelijk ontbrandbaar polymeer gekozen uit de groep bestaande uit polyalkeen, polyester, polyamide, styrenen of polyurethanen en een hoeveelheid tussen 1 tot 40 gew.% tetrabroomdipentaerytritol bevatten.

5 Gevonden werd, dat tetrabroomdipentaerytritol een verbeterde thermische stabiliteit aan de polymeersamenstellingen in vergelijking met andere bekende vlamvertragende middelen verleent. Ook bezit met sommige polymeren dit toevoegsel smerende eigenschappen en derhalve zijn geen extra smeermiddelen, die de vlamvertragende eigenschappen zouden kunnen ver-
10 minderen, vereist.

Tetrabroomdipentaerytritol (hierna vermeld als TBDPE) verenigt twee waardevolle eigenschappen: grote thermische stabiliteit en hoog broomgehalte. In de volgende tabel A zijn de thermogravimetrische analyses en broomgehalten van deze verbinding alsmede twee van de esters
15 van TBDPE samengevat.

Tabel A: Thermogravimetrische analyses van TBDPE en enkele van de esters ervan.

20	Verbinding	TBDPE (1)	diacetaatester (1) van TBDPE	dibenzoaatester (2) van TBDPE
	% broom	63	53	37
	% gewichtsverlies			
	1	-	150	-
25	2	240	175	275
	6	256	200	300
	15	295	226	-
	34	312	250	-

30 (1) onder lucht, 10°C/min; (2) onder stikstof, 10°C/min.

Zoals uit de bovenstaande tabel A blijkt, heeft TBDPE het hoogste broomgehalte vergeleken met de esters ervan (63% tegen respectievelijk 53% en 37%). Vergeleken met de diacetaatester, die een dichterbij gele-
35 gen broomgehalte heeft, heeft het een veel betere thermische stabiliteit.

Volgens de onderhavige uitvinding werd verrassenderwijze gevonden, dat TBDPE een verbeterde invloed heeft op de smeltvloeï-index van polymeren, door de viscositeit ervan te verlagen en derhalve hun gemakke-
40 lijke verwerkbaarheid mogelijk te maken. Dit is tamelijk onverwacht ge-

zien het negatieve effect, d.w.z. toename in viscositeit, verleend aan polymeren door welbekende vlamvertragende middelen. In de volgende tabel B zijn enkele vergelijkende resultaten betreffende de smeltvloei-index en de vlamvertragende eigenschap verleend door TBDPE (volgens de onderhavige uitvinding) en een bekend vlamvertragend middel zoals Deca aan in hoge mate slagvast polystyreen (HIPS) samengevat.

Tabel B

Vergelijking tussen viscositeitseigenschappen van TBDPE en Deca met

10 HIPS (in gewichtsprocent).

		Experimentnummer				
Samenstellingen		1	2	3	4	5
	HIPS	100	100	100	100	100
15	TBDPE	-	15	24,75	-	-
	Deca	-	-	-	11	17,75
	antimoonoxide (AO)	-	3,15	5,20	3,04	4,91
=====						
	% broom	-	8	12	8	12
20	verhouding Br/Sb	-	3	3	3	3
=====						
Eigenschappen						
	MFI (g/10 min)*	4,4	7,55	11,13	6,8	3,6
	UL 94**	V-B	V-2	V-0	V-2	V-0
25						

* = smeltvloei-index gemeten bij 230°C, 1,2 kg volgens ASTM-D-1238(70)

** = ontvlambaarheidsproef van Underwriter Laboratories.

30

Zoals uit de bovenstaande tabel B blijkt is de smeltvloei-index van HIPS alleen 4,4; door opname van 15 delen TBDPE neemt de MFI toe tot 7,5 g/10 min, terwijl de opname van 17,74 delen Deca de MFI tot 3,6 g/10 min toeneemt.

35

TBDPE kan gemakkelijk verkregen worden uit dipentaerytritol en waterstofbromide. Hierna is een volledige beschrijving van deze bereiding voorgesteld, waarbij het vanzelf spreekt, dat andere methoden beoogd kunnen worden en waarbij het hierna voorgestelde voorbeeld slechts als een geschikte benadering wordt beschouwd.

Voorbeeld I

Door een kolf van 2 liter, die 180 g azijnzuur bevatte, werd gasvormig HBr geborrelt tot de temperatuur van de oplossing 50°C bereikte. Aan deze oplossing werden 381 g dipentaerytritol toegevoegd met
5 een zodanige snelheid, dat de temperatuur niet 65°C overschreed. Vervolgens werd meer gasvormig HBr doorgeborrelt onder verhitting tot de temperatuur 125°C bereikte en geen HBr meer werd verbruikt. De oplossing werd tot 70°C gekoeld en werd vervolgens onder verminderde druk (8 kPa) gedestilleerd tot de temperatuur in de kolf tot 115-120°C toenam.
10 De kolf werd tot 60°C gekoeld en 350 ml methanol werden toegevoegd gevolgd door ongeveer 20 g gasvormig HBr. Het mengsel werd gedurende ongeveer 1 uur onder terugvloei koeling verhit. Vervolgens werd een verminderde druk (13,3 kPa) aangebracht en het mengsel werd onder verminderde druk gedestilleerd tot de temperatuur in de kolf ongeveer
15 115-120°C was.

Het residu werd tot 80-90°C gekoeld, tolueen werd toegevoegd (800 ml) en de suspensie werd met waterig NH_4OH tot een pH van 7,5-8,0 ge-neutraliseerd. De kolf werd langzaam tot 0°C gekoeld tot volledige precipitatie en de vaste stof werd gefiltreerd en met water tot vrij van
20 bromiden gewassen.

Het produkt met een gebroken wit-kleur werd in een oven tot constant gewicht gedroogd. Een gemiddelde opbrengst van 80% werd verkregen.

Naast het feit, dat TBDPE een zeer doelmatig vlamvertragend middel
25 is, tengevolge van het alifatische broomgehalte vergeleken met het Deca, dat een aromatisch broom bevat, wordt het vlamvertragende middel volgens de onderhavige uitvinding gekenmerkt door zijn uitstekende stabiliteit tegen ultraviolette straling, terwijl dit een welbekend nadeel van Deca is.

30 De verbeterde vlamvertragende eigenschap werd eveneens waargenomen met betrekking tot polypropreen, zoals blijkt uit de in de volgende tabel C samengevatte resultaten.

Tabel C

Vergelijking tussen vlamvertragende eigenschappen van TBDPE en de diacetaatester ervan met 100 delen polypropreen (in gewichtsdelen).

Samenstellingen	Experimentnummer						
	1	2	3	4	5	6	7
polypropreen	100	100	100	100	100	100	100
TBDPE	-	2,45	2,96	3,47	-	-	-
10 diacetaatester	-	-	-	-	2,61	7,97	17,74
antimoonoxide (AO)	-	0,51	0,62	0,73	0,72	2,2	4,91
=====							
gew.% broomgehalte	0	1,5	1,8	2,1	2,1	6	12
verhouding Br/Sb	-	3	3	3	3	3	3
15 vlamvertragings-							
eigenschap	V-B	V-2	V-2	V-2	NR	V-2	V-2

20 Uit de bovenstaande tabel blijkt duidelijk de verbeterde vlamver-
tragingseigenschap van TBDPE; zelfs met een kleine hoeveelheid van het
middel, dat overeenkomt met 1,5 gew.% broom, resulteerde een V-2 waar-
de, terwijl zelfs met een grotere hoeveelheid broom (2,1%) de ester NR
is. Dit is tamelijk onverwacht gezien het feit, dat de twee middelen
25 een alifatisch broom bezitten. Daarnaast heeft het vlamvertragende mid-
del volgens de onderhavige uitvinding het voordeel van een vrijstromend
poeder te zijn.

Het betere gedrag tegen thermische veroudering verleend door het
TBDPE aan polypropreen is in tabel D toegelicht. Voor vergelijkingsdoel-
30 einden worden de resultaten verkregen met andere vlamvertragende midde-
len eveneens voorgesteld. De onderzochte samenstellingen bevatten 1%
van een moedermengsel bestaande uit polyetheen met lage dichtheid en
roet.

Tabel D

Thermische veroudering van polypropreen met verschillende vlamvertragende middelen.

5	Bestanddelen vlamvertragend middel (FR)	gew. %				Thermische veroudering bij 120°C
		Polypro- peen*	A0**	Vlamver- tragend middel	% broom	
10	geen FR	96,14	2,86		0	barsten op het oppervlak van een monster op de 7de dag
15	BN-451***	85,67	4,44	8,89	4	monster werd uiterst bros op de 5de dag
	Nonnen-52****	89,91	3,03	6,06	4	monster werd uiterst bros op de 4de dag
20	TBDPE	89,32	3,23	6,45	4	geen zichtbare verandering gedurende 8 dagen

* Polypropreen gefabriceerd door Amoco.

25 ** Antimoonoxide, gefabriceerd door Anzon (handelsnaam Timonox White Star).

*** BN-451 = ethyleen-bis-dibroomnorbornaandicarboxiimide.

**** Nonnen-52 2,3-bis-(dibroompropyloxy-3,5-dibroomfenyl)sulfon.

30 Zoals uit de in de bovenstaande tabel D gegeven resultaten blijkt, is de thermische veroudering van TBDPE beter dan BN-451 en Nonnen-52, beide bekend als vlamvertragende middelen voor polypropreen.

Een andere belangrijke eigenschap voor een vlamvertragend polymeer is de thermische stabiliteit. Deze eigenschap wordt tot een bepaalde
35 mate verleend door het vlamvertragende middel. Onverwacht werd gevonden, dat TBDPE inderdaad een verbeterde thermische stabiliteit bezit. De uitstekende thermische stabiliteit van TBDPE wordt op duidelijke wijze toegelicht door de bijgevoegde figuur 1, waarin de kromme van de thermogravimetrische analyses voor TBDPE is voorgesteld tezamen met
40 sommige met TBDPE verwante broom bevattende verbindingen. Uit het percentage gewichtsverlies tegen de temperatuur blijkt duidelijk, dat TBDPE het meest stabiel is: bij 300°C was de ontleding ervan slechts 15%, terwijl de andere reagentia volledig ver voor deze temperatuur

ontleed waren.

Het vlamvertragende middel volgens de onderhavige uitvinding bleek ook een bijzonder doelmatige eigenschap van niet-uitzweting in de polymersamenstellingen te bezitten. Zoals bekend wordt uitzweting als een ernstig nadeel beschouwd, dat optreedt met toevoegsels voor kunststoffen als gevolg van hun slechte oplosbaarheid in het polymeer. In tabel E zijn de resultaten voorgesteld van uitzwetingsproeven uitgevoerd op polypropreen met TBDPE en ter vergelijking met drie andere welbekende vlamvertragende middelen: BN-451, Nonnen-52 en FR-930. De onderzochte formulerings waren op basis van polypropreen (gefabriceerd door Amoco), waarbij het gehalte vlamvertragend middel in alle formulerings overeenkwam met 4% broom en waarbij alle formulerings resulteerden in V-2 waarderingen volgens UL-94.

Tabel E

Uitzwettingsproeven uitgevoerd bij 90°C gedurende 1000 uren (visuele verandering en vingernagelproef).

5		Formuleringen*	1	2	3	4
	Bestanddelen		(in gewichtsdelen)			
	polypropeen		89,32	89,91	85,67	91,5
	antimoonoxide**		3,23	3,03	4,44	2,8
10	TBDPE		6,45	-	-	-
	BN-451		-	-	8,89	-
	Nonnen-52		-	6,06	-	-
	FR-930***		-	-	-	5,5
15	uitzwetting		geen	enigs-	enigs-	zware
			veran-	zins	zins	uit-
			derin-	bros	uitzwe-	zwe-
			gen in	worden;	ten bij	ting.
			verge-	enigs-	de vin-	
20			lijking	zins	gerna-	
			met het	uitzwe-	gel-	
			oor-	ten bij	proef;	
			spron-	de vin-	bros	
			kelijke	gerna-	worden	
			poly-	gel-	en bar-	
25			preen.	proef.	sten.	

* 1 gewichtsdeel van een moedermengsel van polyetheen en roet werd in alle formuleringen opgenomen.

** antimoonoxide geproduceerd door ANZON (handelsmerk Timonox White Star).

*** FR-930 = tris-(dibroompropyl)isocyanuraat gefabriceerd door AKZO.

Het TBDPE-middel volgens de onderhavige uitvinding bleek een uitstekende vlamvertragende eigenschap aan ABS-hars te verlenen. In de volgende tabel F zijn de resultaten voorgesteld verkregen met twee gehalten van het middel: 15 delen en 24,7 delen (per 100 delen hars). Voor vergelijkingsdoeleinden zijn ook resultaten zonder het vlamvertragende middel gegeven.

Tabel F

Vlamvertragende eigenschap verleend aan ABS*

5	<u>Samenstellingen (in gewichtsdel)</u>		
	100	100	100
ABS	100	100	100
TBDPE	-	15	24,7
AO	-	3	5,2
Br %	-	8	12
10 UL94 (3,2 mm)	NR	V-0	V-0
(brandtijd, sec)	-	14	0

* (Novodur PH-AT, smeltvloei-index 830, gefabriceerd door Bayer).

15 Zoals uit de bovenstaande tabel blijkt zal toepassing van 24,7 delen TBDPE (hetgeen overeenkomt met 12% broom) resulteren in een brandtijd nul.

De hoeveelheid TBDPE-middel, dat vlamvertraging aan het ontvlambare polymeer blijkt te verlenen, ligt in het traject van 1 tot 40
 20 gew.dln polymeren en het meest bij voorkeur in het traject van 4 tot 25 gew.dln van het polymeer.

Hoewel de vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding tamelijk doelmatig zijn, kan men hun doelmatigheid nog verbeteren door een of meer synergistische verbindingen, zoals in
 25 de techniek bekend, zoals bekende metaalverbindingen als synergisten, die gewoonlijk gebruikt worden met vlamvertragende middelen, op te nemen. Tot deze synergistverbindingen behoren oxiden, sulfiden of organische zuurzouten van antimoon, arseen of bismut. De synergistverbinding, die voor gebruik in de samenstellingen van de onderhavige uitvinding de
 30 voorkeur verdient, is antimoonoxide.

De hoeveelheid van het TBDPE-reagens en antimoonoxide op te nemen in de polymeersamenstellingen, teneinde het vereiste resultaat te verlenen, kan binnen een ruim traject gekozen worden, afhankelijk van het
 bijzondere polymeer en de aan de polymeersamenstelling te verlenen
 35 wenste vlamvertragende eigenschap. In het algemeen ligt de verhouding tussen het vlamvertragende middel en het antimoonoxide in het traject tussen 1 tot 10 gew.dln en bij voorkeur tussen 2 tot 5 gew.dln.

Conclusies

1. Vlamvertragende polymeersamenstellingen, met het kenmerk, dat de samenstellingen een gemakkelijk ontvlambaar polymeer gekozen uit de groep bestaande uit polyalkeen-, polyamide- en styreenharsen of mengsels daarvan en een hoeveelheid tussen 1 en 40 gew.% tetrabroomdipent-
5 erytritol als vlamvertragend middel, bevatten.

2. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheid vlamvertragend middel in het traject van 4 tot 25 gew.% van de samenstelling is.

10 3. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een of meer synergistische verbindingen, gekozen uit de groep bestaande uit metaaloxiden, sulfiden en zouten van organische zuren van antimoon, arseen of bismut zijn opgenomen.

15 4. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de synergistische verbinding antimoonoxide is.

5. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de verhouding tussen het vlamvertragende middel en het antimoonoxide tussen 2 en 5 gew.dln is.

20 6. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat het polymeer polypropeen is.

7. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat het polymeer in hoge mate slagvast polystyreen is.

25 8. Vlamvertragende polymeersamenstellingen volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat het polymeer acrylonitril-butadien-styreen (ABS) is.

++++++

8602359

