(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. März 2006 (23.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/029711 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08K 5/00, 5/3492, C08L 77/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009362

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2005 (31.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 044 131.6
13. September 2004 (13.09.2004) DE
10 2004 048 876.2 7. Oktober 2004 (07.10.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ENDTNER, Jochen** [DE/DE]; Jakob-Böhme-Str. 4, 51065 Köln (DE). **JOACHIMI, Detlev** [DE/DE]; Scheiblerstr. 103, 47800 Krefeld (DE). **WEIDER, Richard** [DE/DE]; In der Dasladen 14, 51381 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NON-HALOGENATED FLAME-RESISTANT THERMOPLASTIC MOULDED MASSES MADE FROM POLYAMIDE WITH INCREASED INCANDESCENT WIRE RESISTANCE

(54) Bezeichnung: HALOGENFREIE FLAMMGESCHÜTZTE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYAMID MIT ERHÖHTER GLÜHDRAHTBESTÄNDIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulded masses comprising unbranched, thermoplastic polyamide, a phosphine or diphosphine salt, a nitrogen-containing flame retardant agent combination and at least one oxygen-containing, nitrogen-containing or sulphur-containing metal compound and the production and use of said moulded masses for the production of fibres, films and moulded bodies of all types.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend unverzweigtes, thermoplastisches Polyamid, ein Phosphin- oder Diphosphinsäuresalz, eine stickstoffhaltige Flammschutzmittelkombination sowie mindestens eine sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige oder schwefelhaltige Metallverbindung sowie die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern Folien und Formkörpern jeglicher Art.

WO 2006/029711 A1

Halogenfreie flammgeschützte thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyamid mit erhöhter Glühdrahtbeständigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend unverzweigtes, thermoplastisches Polyamid, ein Phosphin- oder Diphosphinsäuresalz, eine stickstoffhaltige Flammschutzmittelkombination sowie mindestens eine sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige oder schwefelhaltige Metallverbindung sowie die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern Folien und Formkörpern jeglicher Art.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind viele Kunststoffe leicht brennbar. Um die von Kunststoffverarbeitern und teilweise vom Gesetzgeber geforderten hohen Flammschutzanforderungen erreichen zu können, müssen Kunststoffe daher in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden. Hierzu sind eine Vielzahl unterschiedlicher Flammschutzmittel und Flammschutzmittelsynergisten bekannt und auch kommerziell erhältlich. Aufgrund der vorteilhafteren Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgaszusammensetzung sowie aus ökologischen Gründen werden nicht-halogenierte Flammschutzmittelsysteme seit einiger Zeit bevorzugt eingesetzt.

Unter den nicht-halogenierten Flammschutzmitteln haben sich insbesondere für thermoplastische Polymere die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als besonders wirksam erwiesen (DE-A-2 252 258 (= US 3 900 444) und DE-A-2 447 727 (= US 4 036 811)). Dabei werden einige Derivate dieser Flammschutzmittelklasse insbesondere aufgrund ihres geringen negativen Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen geschätzt.

Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere mit Melaminderivaten, gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (WO-A 2002/28953 (= US 2004021135A1), WO-A 97/01664 (= US 5 669 095) sowie DE-A-197 34 437 (= US 6 207 736) und DE-A-197 37 727 (= US 6 509 401)).

Ferner wurde gefunden, dass die Flammschutzwirkung der verschiedenen Phosphinate in thermoplastischen Polymeren auch durch Zusätze kleiner Mengen anorganischer bzw. mineralischer Verbindungen, die keinen Stickstoff enthalten, deutlich verbessert werden kann und dass die genannten Zusätze auch die Flammschutzwirkung von Phosphinaten in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten verbessern können (EP-A 024 167 (= GB 8024901A), WO-A 2004/016684)).

Bei der Verwendung von phosphinathaltigen Flammschutzmittelsystemen kam es insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb 300°C anfänglich zu partiellem Polymerabbau, zu Verfärbungen des Polymers und zur Qualmentwicklung bei der Verarbeitung. Diese Schwierigkeiten ließen sich jedoch durch Zusatz von basischen oder amphoteren Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten, Boraten oder Stannaten eindämmen (WO-A 2004/022640).

Als besonders problematisch gilt aber nach wie vor das Verhalten der mit phosphinathaltigen Flammschutzmittelsystemen ausgerüsteten thermoplastischen Formmassen hinsichtlich ihrer Glühdrahtbeständigkeit nach IEC 60695-2, insbesondere der Glühdrahtentzündlichkeitsprüfung nach IEC 60695-2-13 („GWIT-Prüfung"), bei dem sich die plattenförmige Formmasse während des Kontaktes mit einem glühenden Draht nicht entzünden darf, wobei „Entzündung" hier als eine Flammenerscheinung ≥ 5s definiert wurde. Diese GWIT-Prüfung ist auch ein wesentlicher Bestandteil der IEC60335-1, in der für bestimmte strom- und spannungsführende Bauteile in unbeaufsichtigten Haushaltsgeräten, Materialien mit einer GWIT-Klassifizierung von mindestens 775°C gefordert werden. Als besonders anspruchsvoll innerhalb der IEC60335-1 gilt die optionale, aber von vielen Anwendern geforderte Glühdrahtentzündlichkeitsprüfung am Fertigteil, bei der während des Bauteilkontaktes mit einem 750°C heißen Glühdraht allenfalls eine Flammenerscheinung von maximal 2s zulässig ist. Aufgrund der vielfältigen Geometrien und Konstruktionsweisen dieser Fertigteile kann aber nur dann von einer hohen Erfolgswahrscheinlichkeit bei der Fertigteilprüfung nach IEC 60335-1 ausgegangen werden, wenn die zugrunde liegende thermoplastische Formmasse auch in der GWIT-Prüfung an der Platte (IEC60695-2-13) bei Glühdrahttemperaturen von mindestens 750°C und unterschiedlichen Wandstärken reproduzierbar keine Entzündung mit Flammenentwicklung > 2s zeigen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, halogenfreie, flammgeschützte, thermoplastische Polyamid-Formmassen auf Basis phosphinathaltiger Flammschutzsysteme zur Verfügung zu stellen, die bei der GWIT-Prüfung nach IEC 60695-2-13 bei einer Glühdrahttemperatur von mindestens 750°C auch bei verschiedenen Wandstärken reproduzierbar keine Entzündung [keine Flammenentwicklung > 2 s] zeigen.

Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass das von den phosphinathaltigen flammgeschützten Polyamid-Formmassen bekannte ausgeglichene Eigenschaftsprofil hinsichtlich thermischer und elektrischer Eigenschaften, sowie hinsichtlich Flammschutz (UL94 V0 ab 0,8mm) und Mechanik (Schlagzähigkeit nach IZOD ISO 180 1/U > 45kJ/m² und Festigkeit größer als 200 MPa) auch bei verbesserter Glühdrahtbeständigkeit weitestgehend erhalten bleiben.

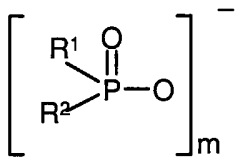
Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Glühdrahtbeständigkeit nach IEC 60695-2-13 (GWIT) in phosphinathaltigen flammgeschützten thermoplastischen Polyamiden deutlich

verbessert werden kann, wenn die Formmasse zusätzlich zu den Phosphinaten eine spezielle Kombination aus mindestens zwei verschiedenen stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln sowie mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Metallverbindung der zweiten Haupt- oder Nebengruppe enthält. Bei dieser speziellen Kombination bleibt auch das ausgeglichene Eigenschaftsprofil hinsichtlich elektrischer, thermischer und mechanischer weitestgehend erhalten.

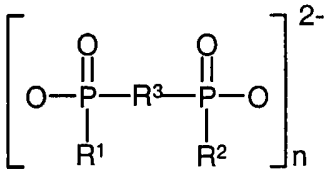
Gegenstand der Erfindung ist somit eine thermoplastische Formmasse, enthaltend

A) 20 bis 97 Gew.-% eines unverzweigten thermoplastischen Polyamids,

B) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Gesamtzusammensetzung eines oder mehrerer Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrerer Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



(I)



(II)

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder lineares oder verzweigtes C_1-C_6-Alkyl, und/oder für Aryl stehen;

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht;

m für 1 bis 4 steht;

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht,

C) 1-40 Gew.-% einer stickstoffhaltigen Flammschutzmittelkombination aus

C1) 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5% bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung Melamincyanurat und

C2) mindestens 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, eines weiteren stickstoffhaltigen Flammschutzmittels ungleich Melamincyanurat, bevorzugt Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren, besonders bevorzugt Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat, ganz besonders bevorzugt Melaminpolyphosphat, und

D) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 0,75 bis 3,5 Gew.-% mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefel-haltigen Metallverbindung, bevorzugt der zweiten Haupt- oder Nebengruppe, besonders bevorzugt Ca, Mg und Zn, ganz besonders bevorzugt Zinkborat und Zinksulfid.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) noch E) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Gleit- und/oder Entformungsmittels enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis E) oder anstelle von E) noch die Komponente F) 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis F) oder anstelle der Komponenten E) und/oder F) noch G) 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung weitere Additive enthalten.

Die Summe der Anteile der Komponenten ergänzt sich jeweils zu 100 Gew.-%.

Überraschenderweise zeigen die thermoplastischen Formmassen enthaltend die Komponenten A), B), C1), C2) und D) die gemäß IEC 60695-2-13 erforderliche Glühdrahtbeständigkeit und liefern reproduzierbar keine Entzündung [keine Flammenentwicklung > 2s], wobei sie gleichzeitig das von phosphinathaltig flammgeschützten Polyamid-Formmassen bekannte ausgeglichene Eigenschaftsprofil beibehalten.

Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Domininghaus in „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), S. 14, Polymere verstanden, deren Molekülketten keine oder

auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind.

Als Komponente A) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß mindestens ein unverzweigtes thermoplastisches Polyamid. Die erfindungsgemäßen Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern (z.B. Elastomeren) oder auch Verstärkungsmaterialien (wie z.B. mineralischen Füllstoffen oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren z.B. von Polyethylen, Polypropylen, ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere), wobei ggf. ein oder mehrere Kompatibilisatoren eingesetzt werden können. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit von z. B. verstärkten Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine bzw. verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen meist über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugte Polyamide sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Edukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z.B. Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren wie z.B. Aminocapronsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt wird ε-Caprolactam eingesetzt.

Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Den Polyamiden können übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließhilfsmittel bereits in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden.

Als Komponente B) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß eines oder mehrere Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrere Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder lineares oder verzweigtes C_1-C_6-Alkyl und/oder für Aryl stehen,

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen und/oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder für Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht,

m für 1 bis 4 steht,

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht.

Bevorzugt steht M für Magnesium, Calcium, Aluminium und/oder Zink. Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, 1,3,5-Triazin-verbindungen und Triethanolamin, besonders bevorzugt Melamin verstanden. Bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl. Besonders bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl. Bevorzugt bedeutet R^3 Methylen, Ethylen, N-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen, Phenylen, Naphthylen, Methyl-phenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methylnaphthylen, Ethylnaphthylen, tert.-Butylnaphthylen, Phenylmethylen, Phenylethylen, Phenylpropylen oder

Phenylbutylen. Besonders bevorzugt bedeutet R^3 Phenylen oder Naphthylen. Geeignete Phosphinate sind in der WO-A 97/39053 (= US 6 365 071) beschrieben, deren Inhalt in Bezug auf die Phosphinate von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird. Besonders bevorzugte Phosphinate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Aluminium-, Calcium- und Zinksalze des Dimethylphosphinats, des Ethylmethylphosphinats, des Diethylphosphinats und des Methyl-n-propylphosphinats sowie deren Mischungen.

Bevorzugt steht m für 2 und 3, besonders bevorzugt für 3

Bevorzugt steht n für 1 und 3, besonders bevorzugt für 3

Bevorzugt steht x für 1 und 2, besonders bevorzugt für 2

Im Folgenden werden mit dem Begriff Phosphinsäuresalz, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen ist, sowohl Salze der Phosphinsäuren, als auch Salze der Diphosphinsäuren und deren Polymere beschrieben.

Diese Phosphinsäuren, die in wässrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure oder Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der vorliegenden Erfindung können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 699 708 (= US 5 780 534) beschrieben werden, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird. Die Phosphinsäuren werden dabei in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine spezielle Kombination aus mindestens zwei verschiedenen stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln, von denen die Komponente C1) Melamincyanurat ist, die zu einem Anteil von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf alle Komponenten der Formmasse - enthalten ist. Unter Melamincyanurat versteht man das Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure. Hierzu zählen u.a. sämtliche handelsüblichen und kommerziell verfügbaren Produktqualitäten. Beispiele hierfür sind u.a. Melapur® MC 25 (Fa. CIBA Melapur, Basel, Schweiz) sowie Budit® 315 (Fa.

Budenheim, Budenheim, Deutschland) oder Plastisan® B bzw. Plastisan® S (Fa. 3V, Bergamo, Italien). Das verwendete Melamincyanurat besteht aus Partikeln mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,1 µm bis 100 µm, vorzugsweise von 0,1 µm bis 30 µm, besonders bevorzugt 0,1 µm bis 7 µm und kann oberflächenbehandelt bzw. mit bekannten Mitteln beschichtet sein. Hierzu zählen u.a. organische Verbindungen, die in monomerer, oligomerer und/ oder polymerer Form auf das Melamincyanurat aufgebracht sein können. Beispielsweise können Beschichtungssysteme verwendet werden, die auf Silizium-haltigen Verbindungen wie organofunktionalisierten Silanen oder Organosiloxanen basieren. Beschichtungen mit anorganischen Komponenten sind ebenfalls möglich. Melamincyanurat wird üblicherweise aus den Ausgangsstoffen in wässrigem Medium bei Temperaturen zwischen 90 und 100°C erhalten.

Komponente C) enthält neben Melamincyanurat C1) mindestens eine weitere stickstoffhaltige, als Flammschutzmittel oder Flammschutzmittelsynergist wirksame Komponente C2), die verschieden von Melamincyanurat ist. Hierzu sind Melamin, Melaminborat, Melaminoxalat, Melaminphosphat prim., Melaminphosphat sec. und Melaminpyrophosphat sec., polymeres Melaminphosphat sowie Neopentylglycolborsäuremelamin geeignet. Ebenfalls geeignet sind Guanidinsalze wie Guanidincarbonat, Guanidincyanurat prim., Guanidinphosphat prim., Guanidinphosphat sec., Guanidinsulfat prim., Guanidinsulfat sec., Pentaerythritborsäureguanidin, Neopentylglycolborsäureguanidin, Harnstoffphosphat sowie Harnstoffcyanurat. Darüber hinaus können auch Amelin, Amelid sowie Kondensationsprodukte des Melamins wie z.B. Melem, Melam, Melon bzw. höherkondensierte Verbindungen dieses Typs Verwendung finden. Geeignet sind ebenfalls Ammoniumpolyphosphat und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat oder dessen Umsetzungsprodukte mit Carbonsäuren, Benzoguanamin und dessen Addukte bzw. Salze sowie dessen am Stickstoff substituierten Produkte sowie deren Salze und Addukte. Als weitere stickstoffhaltige Komponenten kommen Allantoin-Verbindungen, sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile oder deren Salze in Frage. Es können auch anorganische stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Ammoniumsalze verwendet werden.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C2) um Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie Gemische der genannten Produkte. Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäuren versteht man Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen Melam, Melem oder Melon etc., mit Phosphorsäure entstehen. Beispiele hierfür sind Dimelaminphosphat, Dimelaminpyrophosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze, wie sie z.B. in der WO-A 98/39306

(= US 6 121 445) beschrieben sind. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C2) um Melaminpolyphosphat. Melaminpolyphosphat ist in diversen Produktqualitäten kommerziell verfügbar. Beispiele hierfür sind u.a. Melapur® 200/70 (Fa. CIBA Melapur, Basel, Schweiz) sowie Budit® 3141 (Fa. Budenheim, Budenheim, Deutschland).

Als Komponente D) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 0,75 bis 3,5 Gew.-% mindestens einer sauerstoff-stickstoff- oder schwefelhaltigen Metallverbindung. Geeignet sind hierfür ZnO, insbesondere aktiviertes ZnO (z.B. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland), ZnS, TiO_2, $MgCO_3$, $CaCO_3$, Zinkborat, CaO, MgO, $Mg(OH)_2$, TiN, Bornitrid, Mg_3N_2, Zn_3N_2, $Zn_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, Calciumborat, Magnesiumborat oder deren Mischungen. Erfindungsgemäß bevorzugte Metalle sind Ca, Mg und Zn, besonders bevorzugt Zinkborat und Zinksulfid. Das Zinksulfid wird in der Regel als partikelförmiger Feststoff eingesetzt. Kommerziell erhältliche Produkte sind beispielsweise Sachtolith® HDS oder Sachtolith® HD (beide Fa. Sachtleben, Duisburg, Deutschland). Unter dem Begriff Zinkborat im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen Substanzen verstanden werden, die aus Zinkoxid und Borsäure zugänglich sind. Es sind verschiedene Hydrate der Zinkborate bekannt, z.B. $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ und 2 $ZnO \cdot 3\ B_2O_3 \cdot 3{,}5\ H_2O$, wobei Verbindungen der beiden vorgenannten Zusammensetzungen bevorzugt sind. Beispiele für einsetzbare Zinkborate sind in Gmelin Syst.-Nr.32, Zn, 1924, S. 248, Erg.-Bd., 1956, S. 971-972, Kirk-Othmer (4.) 4, 407-408, 10, 942; Ullmann (5.) A 4, 276; Winnacker-Küchler (4.) 2, 556 beschrieben. Kommerziell verfügbare Zinkboratqualitäten sind u.a. die Produkte ZB-223, ZB-467 und ZB-Lite der Fa. Anzon Ltd. (London, England) oder Firebrake® ZB der Fa. Deutsche Borax GmbH (Sulzbach, Deutschland).

Ebenso können die Komponenten D) als kompaktiertes Material sowie als Masterbatches in einem polymeren Trägermaterial eingesetzt werden. Die Komponenten D) können ferner oberflächenbehandelt bzw. mit bekannten Mitteln beschichtet sein. Hierzu zählen u.a. organische Verbindungen, die in monomerer, oligomerer und/oder polymerer Form aufgebracht sein können. Beschichtungen mit anorganischen Komponenten sind ebenfalls möglich.

Gegebenenfalls als Komponente E) können die Zusammensetzungen in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich Gleit- und/oder Entformungsmittel enthalten. Hierzu eignen sich beispielsweise langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie deren Esterderivate oder Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid), Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse. Erfindungsgemäß werden bevorzugt Gleit- und/oder Entformungsmittel aus der Gruppe der Ester oder Amide

gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 8 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen eingesetzt, wobei Ethylen-bis-stearylamid oder Pentaerythrit-tetrastearat (PETS) ganz besonders bevorzugt sind.

Gegebenenfalls als Komponente F) können die Zusammensetzungen in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entweder zusätzlich zu E) oder alternativ zu E) einen oder mehrere Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten. Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe für die erfindungsgemäßen Formmassen können Glasfasern, Glaskugeln, Glasgewebe, Glasmatten, Kohlenstofffasern, thermisch beständige organische Fasern (z.B. Aramid- oder Polyphthalimidfasern), Kaliumtitanat-Fasern, Naturfasern, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Feldspat, Glimmer, Silikate, Quarz, Kaolin, calciniertes Kaolin, Titandioxid, Wollastonit sowie nanoskalige Mineralien (z.B. Montmorillonite oder Nano-Böhmit) u.a. zugesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 18 µm haben, können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden, wobei die Fasern ggf. mit Oberflächenmodifizierungen wie z.B. Silanen oder Glasfaserschlichten versehen sein können. Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 2:1 bis 35:1, bevorzugt von 3:1 bis 19:1 am meisten bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen nadelförmigen Mineralien liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, am meisten bevorzugt bei kleiner 5 µm, bestimmt mit einem CILAS GRANULOMETER. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls oberflächenbehandelt sein. Die als Komponente F) gegebenenfalls einzusetzenden Füll- und Verstärkungsstoffe werden in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtformmasse eingesetzt. Am meisten bevorzugt sind handelsübliche Glasfasern mit einem Faserdurchmesser zwischen 8 und 18 µm, die mit Oberflächenmodifizierungen, wie z.B. Silanen oder Glasfaserschlichten, sowie mit nadelförmigen mineralischen Füllstoffen, insbesondere Wollastonit das ebenfalls mit einer Oberflächenmodifizierung ausgestattet sein kann, versehen sein können.

Gegebenenfalls als Komponente G) können die Zusammensetzungen in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entweder zusätzlich zu den Komponenten E) und F) oder anstelle der Komponenten E) und/oder F) weitere Additive enthalten. Übliche Additive der Komponente G) sind z.B. Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlen-

stabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren), Antistatika, weitere Flammschutzmittel, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weitere geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989 und im Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, München, 2001. Die Additive können alleine oder in Mischung bzw. in Form von Masterbatchen eingesetzt werden.

Als Stabilisatoren können zum Beispiel sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, sowie verschieden substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen eingesetzt werden.

Als UV-Stabilisatoren seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Im Falle von Schlagzähmodifikatoren (Elastomermodifikatoren, Modifikatoren) handelt es sich ganz allgemein um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid, Zinksulfid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel sowie andere Farbmittel zugesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Ruß bevorzugt.

Als Nukleierungsmittel können z.B. Natrium- oder Calciumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Als Verarbeitungshilfsmittel können zum Beispiel Copolymerisate aus mindestens einem α-Olefin mit mindestens einem Methacrylsäurester oder Acrylsäureester eines aliphatischen Alkohols eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei Copolymerisate, bei denen das α-Olefin aus Ethen und/oder Propen aufgebaut ist und der Methacrylsäurester oder Acrylsäureester als Alkoholkomponente lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 6 bis 20C-Atomen enthält. Besonders bevorzugt ist Acrylsäure-(2-ethyl)-hexylester.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

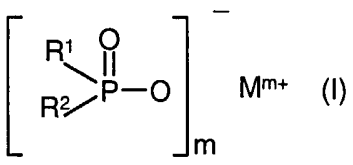
Als weitere Flammschutzmittel kommen z.B. phosphorhaltige Flammschutzmittel ausgewählt aus den Gruppen der mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine, Phosphonate, Phosphinate, Phosphite, Hypophosphite, Phosphinoxide und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können, in Frage. Auch andere hier nicht speziell erwähnte vorzugsweise halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen vorzugsweise halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Hierzu zählen auch rein anorganische Phosphorverbindungen wie Borphosphathydrat. Ferner können auch Salze aliphatischer und aromatischer Sulfonsäuren und mineralische Flammschutzadditive wie Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxid, Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z.B. DE-A 4 236 122 (= CA 2 109 024 A1) Molybdänoxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid sowie Zinksalze und Magnesiumsalze eingesetzt werden. Weitere geeignete Flammschutzadditive sind Kohlebildner wie Phenol-Formaldehydharze, Polycarbonate, Polyphenylether, Polyimide, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyphenylsulfide und Polyetherketone sowie Antitropfmittel wie Tetrafluorethylenpolymerisate.

Die Additive der Komponente G) können in einer bevorzugten Ausführungsform den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengen von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtformmasse zugesetzt werden.

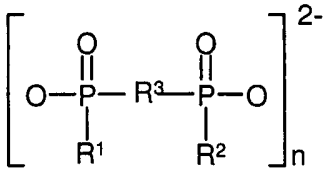
Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen enthaltend

A) 20 bis 97 Gew.-% eines unverzweigten thermoplastischen Polyamids,

B) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Gesamtzusammensetzung eines oder mehrerer Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrerer Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



(I)



(II)

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder für lineares oder verzweigtes C_1-C_6-Alkyl und/oder für Aryl stehen;

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht;

m für 1 bis 4 steht;

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht,

C) 1-40 Gew.-% einer stickstoffhaltigen Flammschutzmittelkombination aus

C1) 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5% bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung Melamincyanurat und

C2) 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, mindestens eines weiteren stickstoffhaltigen Flammschutzmittels ungleich Melamincyanurat, bevorzugt Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren, besonders bevorzugt Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat, ganz besonders bevorzugt Melaminpolyphosphat, und

D) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 0,75 bis 3,5 Gew.-% mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefel-haltigen Metallverbindung, bevorzugt der zweiten Haupt- oder Nebengruppe, besonders bevorzugt Ca, Mg und Zn, ganz besonders bevorzugt Zinkborat und Zinksulfid.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Fasern, Folien und Formkörper die zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) gegebenenfalls ein oder mehrere der Komponenten E) und/oder F) und/oder G) enthalten.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man Formmassen, enthaltend die Komponenten A bis D) sowie in bevorzugten Ausführungen noch gegebenenfalls E), F) und/oder G), einsetzt.

Beispiele

Zum Nachweis der erfindungemäß beschriebenen Verbesserungen bei Flammwidrigkeit und Mechanik wurden zunächst durch Compoundierung entsprechende Kunststoff-Formmassen angefertigt. Die einzelnen Komponenten wurden hierzu in einem Zweiwellenextruder (ZSK 32 Mega Compounder der Fa. Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Deutschland)) bei Temperaturen zwischen 270 und 335°C gemischt, als Strang ausgetragen, bis zur Granulierfähigkeit abgekühlt und granuliert. Nach dem Trocknen (in der Regel zwei Tage bei 70°C im Vakuumtrockenschrank) erfolgte die Verarbeitung des Granulates bei Temperaturen zwischen 270 und 300°C zu Normprüfkörpern für die UL94V Prüfung, zu Prüfkörpern für die Glühdrahtprüfung nach IEC 60695-2-12 sowie zu Prüfkörpern für die mechanischen Untersuchungen nach ISO 180/1U (IZOD Schlagzähigkeit) und ISO 178 (Biegeversuch), mit deren Hilfe die Brandeigenschaften sowie die mechanischen Werte der erfindungsgemäßen Formmassen ermittelt wurden.

Die Flammwidrigkeit der Formmassen wurde zum einen nach der Methode UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, „Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 14 bis S. 18 Northbrook 1998) bestimmt.

Die Glühdrahtbeständigkeit wurde anhand der Glühdrahtprüfung GWFI (Glow-Wire Flammability-Index) nach IEC 60695-2-12 sowie an der Glühdrahtentzündlichkeitsprüfung GWIT (Glow-Wire-Ignition-Temperature) nach 60695-2-13 bestimmt. Bei der GWFI-Prüfung wird an 3 Prüfkörpern (beispielsweise an Platten der Geometrie 60 x 60 x 1,5 mm) mit Hilfe eines glühenden Drahtes bei Temperaturen zwischen 550 und 960°C die maximale Temperatur ermittelt, bei der eine Nachbrennzeit von 30 Sekunden nicht überschritten wird und die Probe nicht brennend abtropft. Bei der GWIT-Prüfung wird bei einer vergleichbaren Messprozedur die Glühdrahtentzündungstemperatur angegeben, die 25K (30K zwischen 900°C und 960°C) höher ist als die maximale Glühdrahttemperatur, die in 3 aufeinander folgenden Tests auch während der Einwirkzeit des Glühdrahtes nicht zur Entzündung führt. Als Entzündung gilt dabei eine Flamme mit Brennzeit ≥ 5sec. Vor dem Hintergrund der IEC 60335-1, die bei einer der IEC 60695-2-13 vergleichbaren Prüfung am Fertigteil (z.B. an einer fertig montierten Steckerleiste) bei einer Glühdrahttemperatur von 750°C nur eine Entzündung mit Flamme von maximal 2 sec Dauer zulässt, wird in den relevanten Beispielen zusätzlich die maximale Brennzeit bei einer 30 sec andauernden Glühdrahteinwirkung bei 750°C angegeben.

Mechanische Kennwerte erhielt man aus Schlagzähigkeitsmessungen nach IZOD (ISO 180/1U, 23°C) oder aus Biegeexperimenten gemäß ISO 178.

In den Versuchen wurden verwendet:

Komponente A: Polyamid 6 (Durethan® B29, Fa. Lanxess Deutschland GmbH (Gruppe Lanxess), Leverkusen, Deutschland)

Komponente B: System nach Formel (I) mit R^1 = R^2 = Ethyl und M = Aluminium [gemäß EP-A 803508 / EP-A 944637]

Komponente C/1: Melamincyanurat, (Melapur® MC25, der Fa. CIBA, Basel, Schweiz)

Komponente C/2: Melaminpolyphosphat (Melapur® 200/70 der Fa. CIBA, Basel, Niederlande)

Komponente D/1: Zinkborat (Firebrake® ZB der Fa. Deutsche Borax GmbH, Sulzbach, Deutschland)

Komponente D/2: Zinksulfid (Sachtolith®HDS der Fa. Sachtleben, Duisburg, Deutschland)

Komponente E: N,N'-Ethylen-bis-stearylamid

Komponente F: Schnittglasfaser CS 7928 der Fa. Lanxess Deutschland GmbH

Komponente G: weitere Additive

wobei sich die Summe der Anteile der Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzt.

Tabelle1

Komponente	V1	V2	V3	Vgl1	Vgl2	Vgl3
A	49,4	51,4	48,4	51,4	48,4	45,4
B	10	10	10	10	10	10
C/1	3	2	3	3	6	9
C/2	5	5	5	5	5	5
D/1	2	1	3	0	0	0
E	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
F	30	30	30	30	30	30
G	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
UL 94 (0.8 /1.6 mm)	V0 / V0	- / V0	V0 / V0	- / V0	- /V-0	- /V-0
GWFI (0.75 mm)	960°C	-	960°C	-	-	-
GWFI (1.5 mm)	960°C	960°C	960°C	960°C	960°C	850°C
GWIT (0.75 mm)	775°C	-	775°C	-	-	-
GWIT (1.5 mm)	800°C	775°C	800°C	700°C	725°C	700°C
GWIT (3.0 mm)	>775°C	-	>775°C	-	-	-
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (0.75 mm) in sec	0	-	0	-	-	-
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (1.5 mm) in sec	0	0	0	> 5	> 5	> 5
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (3.0 mm) in sec	0	-	0	-	-	-
IZOD Schlagzähigkeit (ISO 180/1U 23 °C)	55 kJ/m^2	56 kJ/m^2	50 kJ/m^2	34 kJ/m^2	32kJ/m^2	25 kJ/m^2
Randfaserdehnung bei Höchstkraft	3,2 %	3,3 %	3,0 %	2,5 %	2,3 %	2,2 %
Biegefestigkeit [MPa]	224	227	217	210	202	199

Angaben der Komponenten in Gew.-% bezogen auf die Gesamtformmasse

Tabelle 2

Komponente	Vgl4	Vgl5	Vgl6	Vgl7	Vgl8
A	52,4	50,4	52,4	50,4	54,4
B	10	10	10	10	10
C/1	0	0	0	0	0
C/2	5	5	5	5	5
D/1	2	4			0
D/2			2	4	
E	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
F	30	30	30	30	30
G	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
UL 94 (0.8 /1.6 mm)	- /V-0	- /V-1	- /V-0	- /V-0	- /V-0
GWFI (0.75 mm)	-	-	-	-	-
GWFI (1.5 mm)	900°C	850°C	850°C	850°C	900°C
GWIT (0.75 mm)	-	-	-	-	-
GWIT (1.5 mm)	750°C	-	725 °C	-	725°C
GWIT (3.0 mm)	-	-	-	-	-
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (0.75 mm) in sec	-	-	-	-	-
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (1.5 mm) in sec	> 5	-	> 5	-	> 5
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (3.0 mm) in sec	-	-	-	-	-
IZOD Schlagzähigkeit (ISO 180/1U 23 °C)	41kJ/m^2	32 kJ/m^2	54 kJ/m^2	53 kJ/m^2	60 kJ/m^2
Randfaserdehnung bei Höchstkraft	2,7 %	2,2 %	3,3 %	3,3 %	3,5 %
Biegefestigkeit [MPa]	200	178	229	227	248

Angaben der Komponenten in Gew.-% bezogen auf die Gesamtformmasse

Tabelle 3

Komponente	Vgl9	Vgl10	Vgl11	Vgl12
A	50,7	50,4	51,4	46,4
B	11,3	11,3	12	12
C/1	2	0	0	2
C/2	5,7	5,7	6	6
D/1	0	2	0	3
E	0	0,3	0,3	0,3
F	30	30	30	30
G	0,3	0,3	0,3	0,3
UL 94 (0.8 /1.6 mm)	V2 /V0	V0 / V0	V2 / V0	V2 / V0
GWFI (0.75 mm)	-	-	-	-
GWFI (1.5 mm)	-	-	-	-
GWIT (0.75 mm)	675°C	675°C	675°C	675°C
GWIT (1.5 mm)	675°C	700°C	675°C	675°C
GWIT (3.0 mm)	-	-	-	-
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (0.75 mm) in sec	> 5	> 5	> 5	> 5
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (1.5 mm) in sec	> 5	> 5	> 5	> 5
IEC 60695-2-13: Brennzeit bei 750°C (3.0 mm) in sec	-	-	-	-
IZOD Schlagzähigkeit (ISO 180/1U 23 °C)	54kJ/m^2	49 kJ/m^2	51 kJ/m^2	46 kJ/m^2
Randfaserdehnung bei Höchstkraft	3,3 %	3,1 %	3,3 %	3,0 %
Biegefestigkeit [MPa]	234	215	229	220

Angaben der Komponenten in Gew.-% bezogen auf die Gesamtformmasse

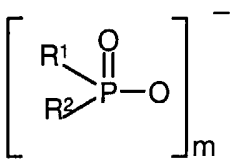
Tabelle 1 bis 3 zeigt, dass die erfindungsgemäße spezielle halogenfreie Kombination der Komponenten B), C/1), C/2) und D/1) (Beispiel V1, V2 und V3) sowohl hinsichtlich der Flammwidrigkeit (UL94 V0, GWFI 960°C und GWIT 775°C) als auch hinsichtlich der Mechanik (Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit) gegenüber dem Stand der Technik eine drastische Verbesserung darstellt. Die Vergleichsbeispiele zeigen ferner, dass ein Verzicht auf die Komponente D1 nicht durch Höherdosierung von C1 kompensiert werden kann (Vgl. 1, 2 und 3), ohne dabei mit Nachteile bei GWIT-Verhalten und Mechanik konfrontiert zu sein. Selbiges gilt auch für ein Verzicht von C1 und eine Höherdosierung von D1 (Vgl. 4 und 5). Bei Entfall sowohl der Komponente C1) als auch D1) bleiben zwar die mechanischen Eigenschaften auf hohem Niveau erhalten, die Glühdrahtentzündlichkeit bleibt aber weit unter den Anforderungen (Vgl.8). Die geschilderte Charakteristik bleibt auch dann unverändert, wenn man den Anteil der Phosphinat-komponente B und der zweiten Stickstoffhaltigen Komponente C2) erhöht (Vgl. 9-12).

Patentansprüche:

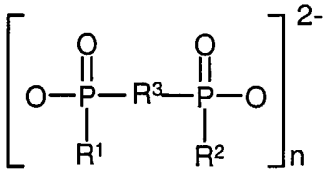
1. Formmassen enthaltend

A) 20 bis 97 Gew.-% eines unverzweigten thermoplastischen Polyamids,

B) 1 bis 30 Gew.-%, der Gesamtzusammensetzung eines oder mehrerer Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrere Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



M^{m+} (I)



M_x^{m+} (II)

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder für lineares oder verzweigtes C_1-C_6-Alkyl, und/oder für Aryl stehen,

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht,

m für 1 bis 4 steht,

n für 1 bis 3 steht,

x für 1 und 2 steht,

C) 1-40 Gew.-% einer stickstoffhaltigen Flammschutzmittelkombination aus

C1) 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung Melamincyanurat und

C2) mindestens 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eines weiteren stickstoffhaltigen Flammschutzmittels ungleich Melamincyanurat, und

D) 0,1 bis 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefel-haltigen Metallverbindung.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu den Komponenten A), B), C1), C2) und D) noch E) 0,01 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Gleit- und/oder Entformungsmittels enthalten.

3. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich die Komponente

F) 0,1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

4. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich die Komponente G) 0,01 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung weitere Additive enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 eingesetzt werden.

6. Fasern, Folien und Formkörper erhältlich durch Einsatz von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4.

7. Verwendung der Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung halogenfreier flammgeschützter Folien, Fasern oder Formkörper.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00 C08K5/3492 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/096669 A1 (VAN DER SPEK PIETER A ET AL) 25 July 2002 (2002-07-25) paragraphs '0012! - '0018!, '0020! - '0022!; claims 1-16	1-7
Y	US 2002/002228 A1 (TAKEDA TADASHI ET AL) 3 January 2002 (2002-01-03) paragraphs '0002!, '0005! - '0012!; claims 1-7; examples 1-4	1-7
P,X	FR 2 864 097 A (RHODIA ENGINNERING PLASTICS) 24 June 2005 (2005-06-24) page 2, line 6 - page 9, line 7; claims 1-14; examples 1-3	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 October 2005	20/10/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/009362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002096669 A1	25-07-2002	AT 277113 T	15-10-2004
		AU 4625600 A	18-12-2000
		CA 2374068 A1	07-12-2000
		CN 1382180 A	27-11-2002
		DE 60014080 D1	28-10-2004
		DE 60014080 T2	06-10-2005
		EP 1189980 A2	27-03-2002
		JP 2004506048 T	26-02-2004
		WO 0073375 A2	07-12-2000
		NL 1012176 C2	30-11-2000
		TW 553987 B	21-09-2003
US 2002002228 A1	03-01-2002	JP 3630387 B2	16-03-2005
		JP 11001613 A	06-01-1999
FR 2864097 A	24-06-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009362

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/00 C08K5/3492 C08L77/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2002/096669 A1 (VAN DER SPEK PIETER A ET AL) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Absätze '0012! - '0018!, '0020! - '0022!; Ansprüche 1-16	1-7
Y	US 2002/002228 A1 (TAKEDA TADASHI ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Absätze '0002!, '0005! - '0012!; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-4	1-7
P,X	FR 2 864 097 A (RHODIA ENGINNERING PLASTICS) 24. Juni 2005 (2005-06-24) Seite 2, Zeile 6 - Seite 9, Zeile 7; Ansprüche 1-14; Beispiele 1-3	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Oktober 2005	20/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kiebooms, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009362

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002096669 A1	25-07-2002	AT 277113 T	15-10-2004
		AU 4625600 A	18-12-2000
		CA 2374068 A1	07-12-2000
		CN 1382180 A	27-11-2002
		DE 60014080 D1	28-10-2004
		DE 60014080 T2	06-10-2005
		EP 1189980 A2	27-03-2002
		JP 2004506048 T	26-02-2004
		WO 0073375 A2	07-12-2000
		NL 1012176 C2	30-11-2000
		TW 553987 B	21-09-2003
US 2002002228 A1	03-01-2002	JP 3630387 B2	16-03-2005
		JP 11001613 A	06-01-1999
FR 2864097 A	24-06-2005	KEINE	