



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 245 T2** 2005.04.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 855 421 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 245.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 300 624.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 77/00**  
**C08K 3/32**

(30) Unionspriorität:

**790012                      28.01.1997                      US**

(73) Patentinhaber:

**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Tjahjadi, Mahari, Evansville, Indiana 47712, US;  
Gallucci, Robert Russell, Mount Vernon, Indiana  
47620, US; Blackburn, Kirk J., Mount Vernon,  
Indiana 47620, US; George, Eric R., Slingerlands,  
New York 12159, US**

(54) Bezeichnung: **Flammhemmende Polyamid-Zusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzungen mit verbesserten elektrischen Eigenschaften.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Harze, wie z. B. Polyamid 66, werden wegen ihrer vielen ausgezeichneten Eigenschaften, d. h. Festigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit usw., in Harzformmassenzusammensetzungen verwendet. In Anwendungen, bei denen gute elektrische Eigenschaften gefordert werden, können geformte Teile drastischen Bedingungen ausgesetzt sein, wie z. B. dem Auftreten elektrischer Entladungen oder übermäßiger Leckströme über ihre Oberfläche. Diese Bedingungen erfordern nicht nur, dass das Formteil über Flammfestigkeit verfügt, sondern auch, dass das Formteil über einen hohen Grad an Resistenz gegen Verkohlung verfügt, nachdem es hohen Spannungen ausgesetzt worden ist, d. h. eine gute Kriechstromfestigkeit und ein hohes Maß an Widerstandsfähigkeit gegen elektrische Entladungen aufweist.

**[0003]** Es bestand jedoch das Problem, dass flammgehemmte Polyamidharze im Vergleich mit nicht flammgehemmten Harzen einen geringen Bahnwiderstand aufwiesen. Im US-Patent 4,559,372 von Giroud-Abel wird beschrieben, dass eine Zusammensetzung, die (i) ein Polyamid, (ii) einen Gehalt an feuerschützendem roten Phosphor und (iii) einen wirksamen Gehalt von mindestens einer Lanthanverbindung enthält, über verbesserte elektrische Eigenschaften verfügt. Andere angeführte Materialien enthalten Kupferoxid und Cadmiumoxid für eine verbesserte Lichtbogenfestigkeit. Dieses Patent ist auf die Verwendung von rotem Phosphor gerichtet.

**[0004]** Es ist daher wünschenswert, zusätzliche Inhaltsstoffe zur Verfügung zu stellen, welche die Kriechstromfestigkeit von Glasfaser-Polyamidzusammensetzungen erhöhen können, insbesondere flammgehemmte Polyamidzusammensetzungen.

### Zusammenfassung der Erfindung

**[0005]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, flammgehemmte verstärkte Polyamid-Harzformmassenzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen sowie damit geformte Artikel mit verbesserten elektrischen Eigenschaften.

**[0006]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, aus flammgehemmtem Polyamidharz geformte Artikel zu Verfügung zu stellen sowie Pressmassen, welche für geformte elektrische Vorrichtungen geeignet sind, wie z. B. Steckdosen, Sicherungsautomaten, Schalter, Sicherungsgriffe, Glühlampenfassungen, Verteilerkappen oder Zündspulen.

**[0007]** Erfindungsgemäß werden flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzungen mit besseren elektrischen Eigenschaften, insbesondere besserer Kriechstromfestigkeit, zur Verfügung gestellt, welche ein Polyamid, eine flammhemmende Menge an halogenierter flammhemmender Glasfaser und/oder Mineralfaser sowie eine wirksame Menge eines Pyro/Polyphosphats zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften aufweisen. Das Pyro/Polyphosphat kann ein Metall-Pyrophosphat, ein Metall-Polyphosphat, ein saures Metallpyrophosphat oder ein saures Metallpolyphosphat sein.

**[0008]** Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich zu dem Pyro/Polyphosphat noch ein olefinisches Polymer für verbesserte elektrische Eigenschaften.

### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

**[0009]** Erfindungsgemäß wird die Kombination von Inhaltsstoffen so ausgewählt, dass die Zusammensetzungen für elektrische Vorrichtungen geeignet sind und einen verbesserten Kriechstrom-Vergleichsindex (CTI) aufweisen. Der CTI wird typischerweise nach UL-746A oder ASTM-D3638-85 oder der 3. Ausgabe von IEC-112 gemessen. Die Absicht dieses Testverfahrens ist es, das relative Verhalten von festem elektrischem Isoliermaterial bezüglich seiner Anfälligkeit für Kriechwegbildung auf der Oberfläche anzuzeigen, wenn es unter elektrischer Belastung Wasser und anderen Verunreinigungen aus der Umgebung ausgesetzt wird. Dieses Verfahren ist zur Untersuchung von synthetischen Harzformmassen besonders geeignet. Der Kriechstrom-Vergleichsindex: die unter den im Testverfahren spezifizierten Bedingungen ermittelte Spannung, die beim Aufbringen von 50 Tropfen eines Elektrolyten auf das Probestück eine Störung verursacht, dient als Maß für die Anfälligkeit des Materials für Kriechströme.

**[0010]** Vorzugsweise ist der CTI der fertigen Zusammensetzung größer oder gleich ca. 400 Volt. Typischerweise weist reines Polyamid 66 einen CTI von ca. 500 bis ca. 600 Volt auf, aber der Zusatz von Flammhemmstoffen und Glasfasern senkt den CTI auf ca. 275 bis 350 Volt. Es ist daher erwünscht, die restlichen Inhaltsstoffe so auszuwählen, dass sie die erwünschte Flammhemmung und die mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen, sondern den CTI der fertigen Zusammensetzung erhöhen.

**[0011]** Vorzugsweise ist gemäß Test Nr. 94 der Underwriter's Laboratories die gewünschte Flammhemmung V-0. Zusätzlich zu einem hohen CTI und der Flammhemmung umfassen die wichtigen Eigenschaften noch gute mechanische Eigenschaften, gute Verarbeitbarkeit, d. h. kurze Zeiten für einen Formungszyklus, gute Fließeigenschaften und gute Isolierungseigenschaften. Flammhemmende Stoffe und Verstärkermaterialien wie Glasfasern sind wünschenswerte, im Harz vorkommende, gesonderte Komponenten, um die Flammhemmungs- bzw. Festigkeitseigenschaften zu verbessern.

**[0012]** Erfindungsgemäß enthält die Harzzusammensetzung ein Pyro/Polyphosphat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallpyrophosphaten, Metallpolyphosphaten, sauren Metallpyrophosphaten, sauren Metallpolyphosphaten und Mischungen davon. Vorzugsweise weist das Pyro/Polyphosphat die Formel (I) auf



worin M ein Metall ist, x eine Zahl von 1 bis 12 ist, y eine Zahl von 0 bis 12 ist, n eine Zahl von 2 bis 10 ist, z eine Zahl von 1 bis 5 ist und die Summe von (xz) + y gleich n + 2 ist. M ist vorzugsweise ein Metall aus den Gruppen IA, IIA, IB, oder IIB oder bevorzugter Natrium oder Kalium.

**[0013]** Diese Verbindungen enthalten beispielsweise Pyrophosphate der Formeln  $Na_3HP_2O_7$ ;  $K_2H_2P_2O_7$ ;  $Na_3H_2P_3O_{10}$ ;  $KNaH_2P_2O_7$  und  $Na_2H_2P_2O_7$  oder Hexametaphosphat  $Na_8P_6O_{19}$ . Typischerweise sind die Metall-Pyro/Polyphosphate Hydrate und liegen in Pulverform vor. Saures Natriumpyrophosphat ist am meisten bevorzugt.

**[0014]** Das Pyro/Polyphosphat wird den flammgehemmten Harzformmassenzusammensetzungen in einer Menge zugesetzt, die bewirkt, dass die Kriechstromfestigkeit zunimmt, jedoch nicht in einer solchen Menge, dass andere wichtige Eigenschaften der Formmassenzusammensetzung wesentlich beeinträchtigt werden. Vorzugsweise enthält die fertige Zusammensetzung 0,5 bis 40, bevorzugter 0,5 bis 20 Prozent an Pyro/Polyphosphat zur Verbesserung des CTI.

**[0015]** Darüber hinaus wurde gefunden, dass Polymere vom Olefintyp zugesetzt werden können, um eine Erhöhung des CTI zu erzielen. Typische Polymere vom Olefintyp sind die Additionspolymere von Olefinen. Geeignete Olefine sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexen und Octen oder deren Copolymere.

**[0016]** Polyolefine können Polyethylen hoher Dichte ( $d > 0,94$ ), Polyethylen niedriger Dichte ( $d$  ungefähr 0,92), LLD-Polypropylen ( $d = 0,916-0,940$ ) oder Polypropylen sein. Die olefinischen Polymere können Ethylen-Propylen- oder Ethylen-Butylen enthaltende Copolymere sein sowie solche, die Säure- oder Estergruppen als strukturelle Einheiten enthalten, welche beispielsweise von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylestern, Methacrylestern oder Alkylvinylestern meistens mit einem Gehalt von 5–25 Gew.-%, vorzugsweise 10–25 Gew.-%, stammen. Am meisten bevorzugt sind Copolymere des Ethylens mit Ethylacrylat oder Methacrylat.

**[0017]** Vorzugsweise sind die Polymere vom Olefintyp in der fertigen Zusammensetzung mit einem Gehalt von 1 bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt von 3 bis 7 Gew.-% der fertigen Zusammensetzung als wirksamer Gehalt zur Verbesserung des CTI enthalten.

**[0018]** Zu den erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen gehören mineralische Füllstoffe, die mit den Pyro/Polyphosphaten zusammenwirken, um die Kriechstromfestigkeit zu erhöhen. Die bevorzugten mineralischen Füllstoffe verbessern den CTI. Typische mineralische Füllstoffe sind Metallsulfate, Glimmer, Tone, wie z. B. Aluminiumsilicate und Aluminium-Magnesiumsilicate, Talke, Glassplitter, Wollastonit, Metalloxide wie Titandioxid, Zinksulfid, Quarzpulver. Bevorzugte mineralische Füllstoffe sind Talke, Tone, und Metallsulfate. Typische Silikate sind Calciumsilicate wie Wollastonit; Aluminiumsilicate wie Kaolin; das ein aus fein zermahlenem mineralischen Kaolinit zusammengesetztes Tonmaterial ist; als Talkum bekannte hydratisierte Magnesiumsilicate; Siliciumoxid- und Aluminiumoxydtypische mineralische Stoffe; sowie Glimmer, der ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat-Material ist. Ton ist ein hydratisiertes Aluminiumsilikat, das allgemein durch die Formel  $Al_2O_3SiO_2 \times H_2O$  wiedergegeben wird. Talk ist das bevorzugte mineralische Füllmittel.

**[0019]** Metallsulfatsalze wie auch deren Hydrate sind bevorzugte mineralische Füllstoffe. Bevorzugte Metallsulfatsalze sind Metallsulfate der Gruppen IA und IIA, wobei Barium-, Calcium- und Magnesiumsulfate bevorzugt sind.

**[0020]** Bariumsulfat, welches ungiftig und in verdünnten Säuren unlöslich ist, ist besonders bevorzugt. Bariumsulfat kann in Form der natürlich vorkommenden Baryte oder als Bariumsulfat synthetischer Herkunft vorliegen, wobei bekannte Synthesetechniken verwendet werden. Die Teilchengröße kann im Bereich von 0,5 bis 50 µm, vorzugsweise 1 bis 15 µm variieren; am meisten bevorzugt sind 8 µm.

**[0021]** In den meisten Anwendungen enthalten die Pyro/Polyphosphate, mineralischen Füllstoffe und Verstärkermaterialien wie Glasfasern das Füllmaterial und stellen wünschenswerterweise 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung dar. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegen das Verstärkermaterial vorzugsweise mit einem Gehalt von 5 bis 30 Gew.-%, das mineralische Füllmittel mit einem Gehalt von 3 bis 30 Gew.-% und das Pyro/Polyphosphat mit einem Gehalt von 0,5 bis 20 Gew.-% vor.

**[0022]** Um die erwünschte Steifigkeit zu erlangen, besteht das Verstärkermaterial wünschenswerterweise aus Glasfasern. Wie zuvor dargelegt, kann das Vorkommen von Glasfasern den CTI schädlich herabsetzen. Daher ist es erwünscht, andere Konstituenten auszuwählen, um den CTI zu erhöhen.

**[0023]** In den vorliegenden Zusammensetzungen werden zur Verstärkung Glasfasern oder fadenförmiges Glas verwendet. Es ist bevorzugt, für die Zusammensetzungen letztendlich faserige Glasfäden zu verwenden, die aus relativ sodafreiem Borosilikatglas bestehen. Dieses ist als „E“-Glas bekannt. Die Filamente werden nach Standardverfahren hergestellt, z. B. durch Dampf- oder Luftblasen, durch Flammblasen oder durch mechanisches Ziehen. Die bevorzugten Filamente für eine Kunststoffverstärkung werden durch mechanisches Ziehen hergestellt. Die Filamentdurchmesser befinden sich vorzugsweise im Bereich von ca. 3 bis 30 µm.

**[0024]** Bei der Herstellung der Formmassenzusammensetzungen ist es praktisch, das fadenförmige Glas in Form von zerhackten Strängen mit einer Länge von 1/8" bis 1/2" (0,3175 bis 1,27 cm) einzusetzen. In Artikeln, die aus den Zusammensetzungen geformt werden, sind andererseits selbst kürzere Längen anzutreffen, da während des Vermischens beträchtliche Fragmentierungen auftreten. Glasfäden sind typischerweise Einzelfasern mit anderen Faserformen, die gebündelte Fasern, wie z. B. Garne, Stränge oder Rovings enthalten.

**[0025]** Der Gehalt an flammhemmenden Additiven sollte zumindest genügend groß sein, um die Entflammbarkeit des Polyamidharzes herabzusetzen, vorzugsweise auf den UL-94 Wert V-0. Der Wert variiert je nach Beschaffenheit des Harzes und der Wirksamkeit des Additivs. Im allgemeinen liegt jedoch der Gehalt an Additiv zwischen 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes. Ein bevorzugter Bereich ist 5 bis 15 Gew.-%.

**[0026]** Typische halogenierte aromatische Flammhemmstoffe sind das Oligomere des Tetrabrombisphenol A-polycarbonats, Polybromphenoether, bromiertes Polystyrol, bromierte BPA-Polyepoxide, bromierte Imide, bromiertes Polycarbonat, Poly(halogenarylacrylat), Poly(halogenarylmethacrylat) oder Mischungen derselben. Poly(halogenarylacrylat) ist bevorzugt und am meisten bevorzugt ist Poly(pentabrombenzylacrylat). PBB-PA ist seit einiger Zeit bekannt und stellt ein wertvolles flammhemmendes Material dar, das in einer Anzahl synthetischer Harze zum Einsatz kommen kann. PBB-PA wird über Polymerisation von Pentabrombenzylacrylatester (PBB-MA) hergestellt. Das polymere Flammhemmmaterial aus PBB-PA wird während der Verarbeitung in das synthetische Harz eingearbeitet, um flammhemmende Eigenschaften zu vermitteln.

**[0027]** Beispiele für weitere geeignete Flammhemmstoffe sind bromiertes Polystyrol, wie Polydibrom- und Polytribromstyrol, Decabrombiphenylethan, Tetrabrombiphenyl, bromierte Alpha, omega-alkylenbisphthalimide, wie z. B. N,N'-ethylenbistetra-bromphthalimid, oligomere bromierte Carbonate, insbesondere von Tetrabrombisphenol A herkommende Carbonate, welche falls erwünscht, an den Enden mit Phenoxyradikalen oder bromierten Phenoxyradikalen versehen sind, oder bromierte Epoxyharze. Weitere flammhemmende aromatische Carbonate werden im US-Patent 4,636,544 von Hepp beschrieben.

**[0028]** Die Flammhemmstoffe werden typischerweise mit einem Synergisten eingesetzt, insbesondere mit anorganischen Antimonverbindungen. Solche Verbindungen stehen in großem Umfang zur Verfügung oder lassen sich auf bekannte Weise herstellen. Typische anorganische synergistische Verbindungen sind Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und SbS<sub>3</sub>. Besonders bevorzugt ist Antimontrioxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Synergisten, wie z. B. Antimonoxide, werden mit 0,5 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt mit 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes in der fertigen

Zusammensetzung, eingesetzt.

**[0029]** Die fertige Zusammensetzung kann auch Harze vom Typ des Polytetrafluorethylens (PTFE) oder Copolymere des Polytetrafluorethylens (PTFE) enthalten, um das Tropfen bei flammhemmenden Thermoplasten zu verringern.

**[0030]** Geeignete Polyamid-Komponenten sind Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 46, Polyamid 610 und Polyamid 612 sowie aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und Trimethylhexamethyldiamin, aus Adipinsäure und m-Xylylendiaminen, aus Adipinsäure, Azelainsäure und 2,2-Bis-(p-aminocyclohexyl)propan und aus Terephthalsäure und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan hergestellte Polyamide. Mischungen und/oder Copolymere von zwei oder mehr der oben angeführten Polyamide bzw. deren Präpolymere liegen ebenfalls im Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung.

**[0031]** Ferner lassen sich die Polyamide nach jedem bekannten Verfahren herstellen, wie z. B. durch Polymerisation einer Monoaminomonocarboxylsäure oder deren Lactam mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen zwischen der Amino- und Carboxylgruppe, aus im wesentlichen äquimolaren Anteilen eines Diamins mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen zwischen den Aminogruppen und einer Dicarboxylsäure, oder aus einer wie oben angegeben, Monoaminocarboxylsäure oder deren Lactam zusammen mit im wesentlichen äquimolaren Anteilen eines Diamins und einer Dicarboxylsäure. Die Dicarboxylsäure kann in Form eines funktionellen Derivats eingesetzt werden, z. B. als Salz, Ester oder Säurechlorid.

**[0032]** Eine genaue Beschreibung von Polyamiden und Polyamidvorläufersubstanzen steht im US-Patent 4,755,566 von Yates. Weitere nützliche Polyamide, die oft als „Nylon“ bezeichnet werden, sind in den US-Patenten 4,732,938 von Grant et al., 4,659,760 von Van der Meer und 4,315,086 von Ueno et al. offenbart. Die eingesetzten Polyamide können auch eines oder mehrere der als „gehärtete Nylons“ bezeichneten Polyamide sein, die oft durch Vermischen eines oder mehrerer Polyamide mit einem oder mehreren polymeren oder copolymeren elastomeren Härtungsmitteln hergestellt werden. Beispiele für diese Materialarten sind in den US-Patenten 4,174,358; 4,474,927; 4,346,194; 4,251,644; 3,884,882 und 4,147,740 sowie in einer Veröffentlichung von Galluci et al. „Preparation and Reactions of Epoxy-Modified Polyethylen“, J. APPL. POLY. SCI, Bd. 27, SS. 425–437 (1982) beschrieben.

**[0033]** Die für diese Erfindung bevorzugten Polyamide sind Polyamid 6, 66, 11 und 12, wobei Polyamid 66 am meisten bevorzugt ist.

**[0034]** Die hierin verwendeten Polyamide weisen vorzugsweise eine Viskosität von 0,4 bis 2,0 dl/g auf, gemessen in einer 60 : 40 Mischung von m-Cresol oder einem ähnlichen Lösungsmittel bei 23° bis 30°C.

**[0035]** Mischungen verschiedener Polyamidharze als Polyamidkomponente können 1 bis 99 Gewichtsteile von, wie oben beschrieben, bevorzugten Polyamiden und 99 bis 1 Gewichtsteile anderer Polyamide aufweisen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der beiden kombinierten Komponenten.

**[0036]** Zusätzliche Inhaltsstoffe können andere thermoplastische Harze in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% sein, bezogen auf das Gewicht der Formulierung. Solche anderen geeigneten thermoplastischen Harze, die verwendet werden können, sind Polyester, Acrylsäure- und Methacrylsäurepolymere oder -copolymere, Epoxyharze, Polycarbonate, Polyetherimide, auf Phenylenoxid basierende Harze, wie z. B. Polyphenylenoxid und Mischungen von Polyphenylenoxid und Styrolharzen, Polyarylether, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, aliphatische Polyketone, Polysulfone und geordnete aromatische Copolymere, insbesondere Flüssigkristallpolymere.

**[0037]** Solche zusätzlichen Harzzusammensetzungen können eine effektive Menge von allen bekannten für Polyamide und Polyamidmischungen nützlichen Schlagmodifikatoren enthalten. Diese können den Zusammensetzungen allein oder in Kombination mit den zuvor beschriebenen Harzen zugesetzt werden. Die bevorzugten Schlagmodifikatoren umfassen im allgemeinen ein Anhydrid oder einen mit Carboxylsäure modifizierten olefinischen Gummi. Weitere in geringen Mengen von typischerweise unter 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung verwendete Inhaltsstoffe sind Stabilisatoren, Schmiermittel, Färbemittel, Weichmacher, Keimbildner, Antioxidantien und UV-Absorber. Diese Inhaltsstoffe sollten so ausgesucht werden, dass sie die gewünschten Eigenschaften des geformten Harzes nicht negativ beeinflussen.

**[0038]** Obwohl es nicht unbedingt erforderlich ist, werden beste Ergebnisse erhalten, wenn die Inhaltsstoffe vorgemischt, pelletisiert und sodann geformt werden. Das Vormischen kann in einer herkömmlichen Ausrüs-

tung erfolgen. Beispielsweise wird nach dem Vortrocknen des Polyamidharzes, der anderen Inhaltsstoffe und, wahlweise, der anderen Additive und/oder Verstärkungsmittel ein Einschneckenextruder mit der trockenen Mischung der Zusammensetzung beschickt. Andererseits kann ein Doppelschneckenextruder an der Beschickungsöffnung mit Harzen und Additiven beschickt werden und stromab mit Verstärkungsmitteln.

**[0039]** Portionen der Mischung können vorgemischt und sodann mit dem Rest der Formulierung extrudiert werden und mittels Standardverfahren zu Pressmasse, wie z. B. Körnern und Pellets zerschnitten oder zerkleinert werden

**[0040]** Die Zusammensetzungen lassen sich in jeder gewöhnlich für thermoplastische Zusammensetzungen verwendeten Einrichtung formen. Beispielsweise werden mit einer Spritzgussmaschine, z. B. einem 80-tonner Van Dorn-Typ, gute Ergebnisse erzielt, bei gewöhnlichen Temperaturen, die von dem verwendeten besonderen Thermoplasten abhängen. Falls nötig muss der Fachmann, je nach den Formmasseneigenschaften der Polyamide, dem Gehalt an Additiven und/oder verstärkenden Füllmitteln sowie dem Ausmaß der Kristallisation der Polyamidkomponente, gewöhnliche Einstellungen am Formgebungszyklus vornehmen, um diesen an die Zusammensetzung anzupassen.

**[0041]** Die Untersuchungen zur Entflammbarkeit wurden nach dem Verfahren von Underwriter's Laboratory Bulletin 94 mit dem Titel „Combustion Tests for Classification of Materials, UL-94.“ durchgeführt. Nach diesem Verfahren wurden die Materialien auf Grundlage der für 10 Proben erhaltenen Untersuchungsergebnisse jeweils in die Gruppe UL-94 V-0, UL-94-V1 oder UL-94 V2 eingestuft. Die Kriterien für jede diese Entflammbarkeitsgruppen gemäß UL-94 sind, in Kürze, die folgenden:

**[0042]** V-0: Die mittlere Zeitspanne für das Weiterbrennen und/oder -schwelen nach Entfernung der entzündenden Flamme sollte nicht länger als 5 Sekunden dauern und keine der Proben sollte Tropfen von Teilchen bilden, welche Saugwatte in Brand setzen.

**[0043]** V-1: Die mittlere Zeitspanne für das Weiterbrennen und/oder -schwelen nach Entfernung der entzündenden Flamme sollte nicht länger als 25 Sekunden dauern und keine der Proben sollte Tropfen von Teilchen bilden, welche Saugwatte in Brand setzen.

**[0044]** V-2: Die mittlere Zeitspanne für das Weiterbrennen und/oder -schwelen nach Entfernung der entzündenden Flamme sollte nicht länger als 25 Sekunden dauern und die Proben bilden Tropfen von brennenden Teilchen, welche Saugwatte in Brand setzen.

**[0045]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von bestimmten Zusammensetzungen im Geltungsbereich dieser Erfindung. Sie sollen die Erfindung in keinsten Weise einschränken. Alle Angaben in Teilen, außer wenn anders angegeben, sind Gewichtsteile.

#### Beispiele

**[0046]** Die in Tabelle 1 unten gezeigten Formulierungen wurden vorvermischt und in einem 2,5 Zoll 30 : 1 L/D HPM Einschnecken-Extruder extrudiert. Das Extrudat wurde vor der Pelletisierung in einem Wasserbad gekühlt. Testteile wurden in einer 80 Tonnen Van Dorn-Spritzgussmaschine spritzgegossen. Die Pellets wurden vor dem Spritzgießen 3–4 Stunden bei 121°C (250°F) in einem Ofen mit Umwälzluft getrocknet.

**[0047]** Die mit A–E bezeichneten Kontrollversuche zeigten einen niedrigen CTI. Im Vergleich mit den Kontrollversuchen zeigten die Pyro/Polyphosphate und Sulfate oder Mineralien enthaltenden, als 1–7 bezeichneten erfindungsgemäßen Formulierungen einen verbesserten CTI. Die Pyro/Polyphosphate sind Metall-Pyrophosphate, Metall-Polyphosphate, metallsaure Pyrophosphate oder metallsaure Polyphosphate.

**[0048]** Formulierung A war Polyamid 66 plus 30 Prozent Glas plus ein flammhemmendes Mittel ohne ein Ethylencopolymer und Füllmittel. Das flammhemmende System war Poly(pentabrombenzylacrylat) und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Der CTI betrug 275 Volt.

**[0049]** Formulierung B war Formulierung A mit 10% weniger Glas und 25% Talk. Der Talk zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 350 Volt verbessert wurde.

**[0050]** Formulierung 1 war Formulierung B mit 4% weniger Talk, der durch saures Natriumpyrophosphat (SAPP) ersetzt wurde. Die Kombination aus Talk und SAPP zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher

auf 375 Volt verbessert wurde.

**[0051]** Formulierung 2 war Formulierung 1 mit 4,5% weniger Talk, der durch Ethylenethylacrylat (EEA) ersetzt wurde. Die Kombination aus Talk und EEA zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 425 Volt verbessert wurde.

**[0052]** Die Formulierung 3 war ähnlich der Formulierung 1 mit 4,5% hinzugefügtem Ethylenethylacrylat (EEA). Die Kombination aus Talk, SAPP und EEA zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 475 Volt verbessert wurde.

**[0053]** Formulierung C war Polyamid 6-Harz plus 30% Glas plus ein flammhemmendes Mittel ohne ein Ethylencopolymer und Füllmittel. Das flammhemmende System war Bromacrylat mit einem Antimon-Synergisten. Der CTI betrug 300 Volt.

**[0054]** Formulierung D war Formulierung C mit 10% weniger Glas und 25% Talk. Talk zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 400 Volt verbessert wurde.

**[0055]** Formulierung 4 war Formulierung D mit 4% weniger Talk, der durch saures Natriumpyrophosphat (SAPP) ersetzt wurde. Die Kombination aus Talk und SAPP zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 475 Volt verbessert wurde.

**[0056]** Die Formulierung 5 war ähnlich der Formulierung 4 mit 4,5% hinzugefügtem Ethylenethylacrylat (EEA). Die Kombination aus Talk, SAPP und EEA zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 475 Volt verbessert wurde.

**[0057]** Formulierung E war Polyamid 6-Harz plus 30% Glas plus ein flammhemmendes Mittel ohne ein Ethylencopolymer und Füllmittel. Das flammhemmende System war Bromepoxy mit einem Antimon-Synergisten. Der CTI betrug 300 Volt.

**[0058]** Formulierung F war Formulierung E mit 10% weniger Glas und 25% Talk. Talk zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 375 Volt verbessert wurde.

**[0059]** Formulierung 6 war Formulierung F mit 4% weniger Talk, der durch saures Natriumpyrophosphat (SAPP) ersetzt wurde. Die Kombination aus Talk und SAPP zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 425 Volt verbessert wurde.

**[0060]** Die Formulierung 7 war ähnlich der Formulierung 6 mit 4,5% hinzugefügtem Ethylenethylacrylat (EEA). Die Kombination aus Talk, SAPP und EEA zeigte positive Wirkungen auf den CTI, welcher auf 475 Volt verbessert wurde.

**[0061]** Aus den formulierten Harzen geformte Artikel eignen sich für die Verwendung in oder als elektrische Geräte, wie z. B. Steckdosen, Sicherungsautomaten, Schalter, Sicherungsfassungen, Glühlampenfassungen, Verteilerkappen, Gehäuse oder Zündspulen. Solche Artikel lassen sich nach herkömmlichen Formverfahren formen.

Tabelle 1

Material	A	B	1	2	3	C	D	4	5	E	F	6	7
HARZ													
Polyamid 66 - (1)	58,85	43,85	43,85	43,85	38,85	58,85	43,85	43,85	38,85	56,60	41,60	41,60	36,60
Polyamid 6 - (2)													
GLAS													
E-Glas - (3)	30,00	20,00	20,00	20,00	20,00	30,00	20,00	20,00	20,00	30,00	20,00	20,00	20,00
FH + SYNERGIST													
Br.-Acrylat - (4)	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Konzentrat - (5)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,50	3,00	3,00	3,00	3,00				
Br.-Epoxy + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Konz.- (6)										13,25	13,25	13,25	13,25
Mineral													
Talk													
SAPP - (7)		25,00	21,00	20,50	21,00		25,00	21,00	21,00		25,00	21,00	21,00
Andere													
EEA - (8)	0,15	0,15	0,15	4,50	4,50	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	4,50
Irganox TM 1076 - (9)				0,15	0,15								0,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

UL 94 @ 1,6 mm

CTI Volt

V-2	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1	V-2	V-2	V-1	V-1	V-2	V-2	V-1	V-1
275	350	375	425	475	475	300	400	475	500	300	375	425	475

(1) Polyamid 66-Harz

(2) Polyamid 6-Harz

(3) Glasdurchmesser 14 µm

(4) Poly(pentabrombenzylacrylat) MG. 15.000

(5) 85% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 15% olefinisches Bindemittel(6) 75% bromiertes Epoxy und 25% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrat

(7) Saures Natriumpyrophosphat

(8) Polycopolymer von Ethylen mit 18% Ethylacrylat

(9) Gehinderter phenolischer Oxidationsinhibitor



**Patentansprüche**

1. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung mit verbesserten elektrischen Eigenschaften aufweisend ein Polyamidharz, eine flammhemmende Menge eines halogenierten Flammverzögerers, Glasfaser- und/oder Mineralfaserfüllstoff, und eine wirksame Menge eines Pyro/Polyphosphats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallpyrophosphaten, Metallpolyphosphaten, sauren Metallpyrophosphaten, sauren Metallpolyphosphaten und Mischungen davon.
2. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pyro/Polyphosphat die Formel aufweist:  

$$M^z_x H^y_n P_n O_{3n+1}$$
 worin M ein Metall ist, z zwischen 1 und 5 ist, x eine Zahl ist von 1–12, y eine Zahl ist von 0–12, n eine Zahl ist von 2–10.
3. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der CTI der fertigen Zusammensetzung größer als 400 Volt ist.
4. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flammhemmung V-0 beträgt gemäß dem Underwriters Laboratories Test Nr. 94.
5. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Flammverzögerer ein Poly(halogenarylmethacrylat), halogeniertes Polystyrol oder ein Poly(halogeniertes Arylacrylat) Flammverzögerer ist.
6. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzformmassenzusammensetzung ein verstärkendes Material einschließt.
7. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pyro/Polyphosphat, der Mineralfüllstoff und verstärkendes Material sowie Glasfasern den Füllstoffgehalt des Harzes ausmachen und dass der Füllstoffgehalt zwischen 10 und 15% der gesamten Gewichtsprozent der Zusammensetzung ausmachen.
8. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasfaser bezogen auf das gesamte Gewicht der Zusammensetzung in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% vorhanden ist, Mineralfüllstoff in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-% und das Pyro/Polyphosphat in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozent bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
9. Flammgehemmte Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, welche zusätzlich eine wirksame Menge eines olefinischen Polymers zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften einschließt.
10. Geformter Gegenstand aus der flammverzögerten Harzformmassenzusammensetzung gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen