(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
14. März 2019 (14.03.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/048313 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/073236

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2018 (29.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 215 780.1
07. September 2017 (07.09.2017) DE

(71) Anmelder: **CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD** [CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: **BAUER, Harald**; Rauschgraben 36, 50170 Kerpen (DE). **HÖROLD, Sebastian**; Latzfonder Straße 30, 86420 Diedorf (DE). **SICKEN, Martin**; Mainstrasse 40a, 51149 Köln (DE).

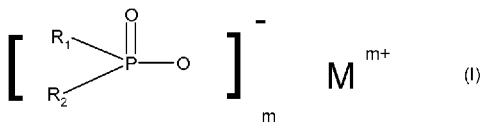
(74) Anwalt: **JACOBI, Carola**; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Industriepark Höchst / G 860, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

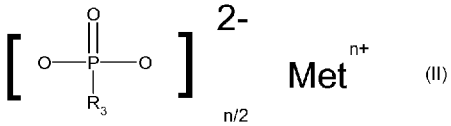
WO 2019/048313 A1

(54) **Title:** SYNERGISTIC FLAME RETARDANT COMBINATIONS FOR POLYMER COMPOSITIONS AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** SYNERGISTISCHE FLAMMSCHUTZMITTELKOMBINATIONEN FÜR POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN UND DEREN VERWENDUNG



(I)



(II)

(57) **Abstract:** The invention relates to flame retardant combinations containing: phosphinic acid salt of formula (I) as component A in which R_1 and R_2 represent ethyl, M represents Al, Fe, TiO_p or Zn, m represents 2 to 3, and p = (4 - m) / 2; a compound selected from the group consisting of Al-, Fe-, TiO_p- or Zn salts of ethylbutylphosphinic acid, dibutylphosphinic acid, ethylhexylphosphinic acid, butylhexylphosphinic acid and/or dihexylphosphinic acid as component B; phosphonic acid salt of formula (II) as component C in which R_3 represents ethyl, Met represents Al, Fe, TiO_q or Zn, n represents 2 to 3, and q = (4 - n) / 2; melamine polyphosphate having an average degree of condensation between 2 to 200 as component D; and melamine cyanurate as component E. The polymer compositions can be used to produce fibres, films, and moulded bodies, in particular for applications in the field of electronics.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Flammschutzmittel kombinationen enthaltend Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente A worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten, M AI, Fe, TiO_p oder Zn ist, m 2 bis 3 bedeutet, und p = (4 - m) / 2 ist; Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der AI-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente B; Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente C worin R_3 Ethyl bedeutet, Met AI, Fe, TiO_q oder Zn ist, n 2 bis 3 bedeutet, und q = (4 - n) / 2 ist; Melaminpolyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 2 bis 200 als Komponente D; und Melamincyanurat als Komponente E. Die Polymerzusannnnensetzungen lassen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkorpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronik-bereich einsetzen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Synergistische Flammschutzmittelkombinationen für Polymerzusammensetzungen und deren Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue synergistisch wirkende Kombinationen von Flammschutzmitteln und Polymerzusammensetzungen enthaltend diese sowie deren Verwendung.

Brennbare Kunststoffe müssen in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden, um die von den Kunststoffverarbeitern und teilweise vom Gesetzgeber geforderten hohen Flammschutzanforderungen erreichen zu können. Bevorzugt – auch aus ökologischen Gründen – werden nicht-halogenierte Flammschutzmittelsysteme eingesetzt, die nur geringe oder keine Rauchgase bilden.

Unter diesen Flammschutzmitteln haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als besonders für thermoplastische Polymere wirksam erwiesen (DE 2 252 258 A und DE 2 447 727 A).

Darüber hinaus sind synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen bekannt, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (WO-2002/28953 A1 sowie DE 197 34 437 A1 und DE 197 37 727 A1).

Aus der US 7,420,007 B2 ist bekannt, dass Dialkylphosphinate enthaltend eine geringe Menge an ausgewählten Telomeren als Flammschutzmittel für Polymere geeignet sind, wobei das Polymere bei der Einarbeitung des Flammschutzmittels in die Polymermatrix nur einem recht geringen Abbau unterliegt.

Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen sicherzustellen. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität, die für die

Flammschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammschutzmittel, vor allem bei höheren Dosierungen, die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen.

Aus der WO 98/03515 A1 sind Röntgenreflexe von Hochtemperaturmodifikationen von Aluminiumsalzen von Phosphinsäuren bekannt. Diese Phosphinsäuresalze werden bei hoher Temperatur hergestellt.

Aus der WO 2014/135256 A1 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die eine deutlich verbesserte die thermische Stabilität, eine verringerte Migrationsneigung sowie gute elektrische und mechanische Eigenschaften aufweisen.

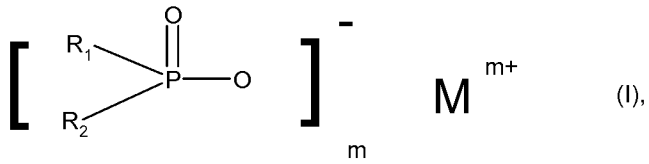
Aus der DE 10 2005 041 966 A1 sind Polyamid-Formmassen mit hoher Glühdrahtbeständigkeit bekannt, die neben Phosphinaten stickstoffhaltige Synergisten als Flammschutzmittel enthalten.

Bislang fehlt es jedoch an phosphinathaltigen Flammschutzmittelkombinationen, die Polymerzusammensetzungen alle geforderten Eigenschaften gleichzeitig verleihen, wie gute elektrische Werte und einen effektiven Flammschutz.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, phosphinathaltige Flammschutzmittelsysteme zur Verfügung zu stellen, die den damit ausgerüsteten Polymeren alle vorgenannten Eigenschaften gleichzeitig verleihen, insbesondere gute elektrische Werte (GWFI, GWIT, CTI) und einen effektiven Flammschutz, gekennzeichnet durch möglichst kurze Nachbrennzeiten (UL94, Zeit).

Gegenstand der Erfindung sind Flammschutzmittelkombinationen enthaltend

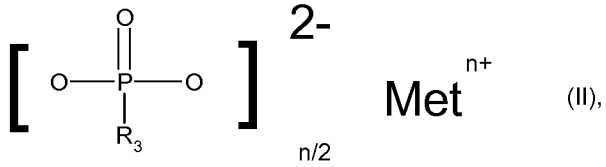
- Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente A



(I),

worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten,
M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist,
m 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
p = (4 – m) / 2 ist

- Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente B
- Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente C



(II),

worin R_3 Ethyl bedeutet,
Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist,
n 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
q = (4 – n) / 2 ist

- Melaminpolyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 2 bis 200 als Komponente D, und
- Melamincyanurat als Komponente E.

In den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln beträgt der Anteil an Komponente A üblicherweise 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%.

In den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln beträgt der Anteil an Komponente B üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%.

In den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln beträgt der Anteil an Komponente C üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%.

In den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln beträgt der Anteil an Komponente D üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%.

In den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln beträgt der Anteil an Komponente E üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%.

Dabei beziehen sich die Prozentangaben für die Anteile der Komponenten A bis E auf die Gesamtmenge der Flamschutzmittelkombinationen.

Bevorzugt werden Flammschutzmittelkombinationen, bei denen

- der Anteil von Komponente A 5 bis 85 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,01 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,01 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 5 bis 50 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 5 bis 50 Gew.-%,

beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Komponenten A bis E beziehen.

Besonders bevorzugt werden Flammschutzmittelkombinationen bei denen

- der Anteil von Komponente A 10 bis 60 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 10 bis 30 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 10 bis 30 Gew.-%,

beträgt.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente A sind solche, worin M^{m+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente B sind Zink-, Eisen- oder insbesondere Aluminiumsalze.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente C sind solche, worin Met^{n+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt werden Flammschutzmittelkombinationen, in denen M und Met Al bedeuten, m und n 3 sind und in denen die Verbindungen der Komponente B als Aluminiumsalze vorliegen.

Die erfindungsgemäß als Komponente A eingesetzten Salze von Diethylphospinsäure sind bekannte Flammschutzmittel für polymere Formmassen.

Auch Salze von Diethylphosphinsäure mit Anteilen der erfindungsgemäß als Komponenten B und C eingesetzten Phosphinsäure- und Phosphonsäuresalze sind bekannte Flammschutzmittel. Die Herstellung dieser Stoffkombinationen wird z. B. in US 7,420,007 B2 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure der Komponente A können geringe Mengen an Salzen der Komponente B und an Salzen der Komponente C enthalten, beispielsweise bis zu 10 Gew.-% an Komponente B, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew.-%, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon, und bis zu 10 Gew.-% an Komponente C, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew.-%, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon bezogen auf die Menge an Komponenten A, B und C.

Die erfindungsgemäß als Komponente C eingesetzten Salze der Ethylphosphonsäure sind als Zusätze zu Diethylphospinaten in Flammschutzmitteln für polymere Formmassen ebenfalls bekannt, beispielsweise aus WO 2016/065971 A1.

Auch die Verwendung der erfindungsgemäß als Komponente D eingesetzten Polyphosphatderivate von Melamin mit einem Kondensationsgrad von größer gleich 20 als Flammschutzmittel ist bekannt. So offenbart die DE 10 2005 016 195 A1 ein stabilisiertes Flammschutzmittel enthaltend 99 bis 1 Gew.-% Melaminpolyphosphat und 1 bis 99 Gew.-% Additiv mit Reservealkalität. In diesem

Dokument wird auch offenbart, dass dieses Flammschutzmittel mit einer Phosphinsäure und/oder einem Phosphinsäuresalz kombiniert werden kann.

Bevorzugte erfindungsgemäße Flammschutzmittelkombinationen enthalten als Komponente D ein Melaminpolyphosphat, dessen durchschnittlicher Kondensationsgrad 20 bis 200, insbesondere von 40 bis 150, beträgt.

In einem anderen bevorzugten Bereich beträgt der durchschnittliche Kondensationsgrad 2 bis 100.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Flammschutzmittelkombinationen enthalten als Komponente D ein Melaminpolyphosphat, das eine Zersetzungstemperatur von größer gleich 320 °C, insbesondere von größer gleich 360 °C und ganz besonders bevorzugt von größer gleich 400 °C aufweist.

Bevorzugt werden als Komponente D Melaminpolyphosphate eingesetzt, die aus WO 2006/027340 A1 (entsprechend EP 1 789 475 B1) und WO 2000/002869 A1 (entsprechend EP 1 095 030 B1) bekannt sind.

Bevorzugt werden Melaminpolyphosphate eingesetzt, deren durchschnittlicher Kondensationsgrad zwischen 20 und 200, insbesondere zwischen 40 und 150 liegt, und deren Melamingehalt 1,1 bis 2,0 mol, insbesondere 1,2 bis 1,8 mol pro Mol Phosphoratom beträgt.

Ebenfalls bevorzugt werden Melaminpolyphosphate eingesetzt, deren mittlerer Kondensationsgrat (Zahlenmittel) >20 ist, deren Zersetzungstemperatur größer als 320 °C ist, deren Molverhältnis von 1,3,5-Triazinverbindung zu Phosphor kleiner als 1,1, insbesondere 0,8 bis 1,0 beträgt und deren pH-Wert einer 10 %-igen Aufschlämmung in Wasser bei 25 °C 5 oder höher ist, vorzugsweise 5,1 bis 6,9.

Das erfindungsgemäß als Komponente E eingesetzte Melamincyanurat ist als Synergist in Verbindung mit Diethylphospinaten in Flammschutzmitteln für polymere Formmassen ebenfalls bekannt, beispielsweise aus WO 97/39053 A1).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen Komponenten A, B, C, D und E in Teilchenform vor, wobei die mittlere Teilchengröße (d_{50}) 1 bis 100 µm beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen Flammschutzmittelkombinationen anorganisches Phosponat als weitere Komponente F.

Die Verwendung der erfindungsgemäß als Komponente F eingesetzten anorganischen Phosphonate oder auch Salze der phosphorigen Säure (Phosphite) sind als Flammschutzmittel ist bekannt. So offenbart WO 2012/045414 A1 Flammschutzmittelkombinationen, die neben Phosphinsäuresalzen auch Salze der phosphorigen Säure (= Phosphite) enthalten.

Bevorzugt entspricht das anorganische Phosphonat (Komponente F) den allgemeinen Formeln (IV) oder (V)

$$[(HO)PO_2]^{2-}{}_{p/2} \quad Kat^{p+} \qquad (IV)$$

$$[(HO)_2PO]^-{}_p \quad Kat^{p+} \qquad (V)$$

worin Kat ein p-wertiges Kation, insbesondere ein Kation eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, ein Ammoniumkation und/oder ein Kation von Fe, Zn oder insbesondere von Al einschließlich der Kationen Al(OH) oder $Al(OH)_2$ ist, und p 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

Bevorzugt handelt es sich bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente F) um Aluminiumphosphit [$Al(H_2PO_3)_3$], sekundäres Aluminiumphosphit [$Al_2(HPO_3)_3$], basisches Aluminiumphosphit [$Al(OH)(H_2PO_3)_2$*2aq], Aluminiumphosphittetrahydrat [$Al_2(HPO_3)_3$*4aq], Aluminiumphosphonat,

$Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-Hexandiamin})_{1,5}*12H_2O$, $Al_2(HPO_3)^3*xAl_2O_3*nH_2O$ mit x = 2,27 - 1 und/oder $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

Bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente F) handelt es sich bevorzugt auch um Aluminiumphosphite der Formeln (VI), (VII) und/oder (VIII)

$$Al_2(HPO_3)_3 \times (H_2O)_q \qquad (VI),$$

wobei q 0 bis 4 bedeutet,

$$Al_{2,00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \times (H_2O)_w \qquad (VII),$$

wobei M Alkalimetallkationen, z 0,01 bis 1,5 und y 2,63 bis 3,5 und v 0 bis 2 und w 0 bis 4 bedeutet;

$$Al_{2,00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s \qquad (VIII),$$

wobei u 2 bis 2,99 und t 2 bis 0,01 und s 0 bis 4 bedeutet,
und/oder
um Aluminiumphosphit [$Al(H2PO_3)_3$], um sekundäres Aluminiumphosphit [$Al_2(HPO_3)_3$], um basisches Aluminiumphosphit [$Al(OH)(H_2PO_3)_2*2aq$], um Aluminiumphosphittetrahydrat [$Al_2(HPO_3)_3*4aq$], um Aluminiumphosphonat, um $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-Hexandiamin})_{1,5}*12H_2O$, um $Al_2(HPO_3)^3*xAl_2O_3*nH_2O$ mit x = 2,27 - 1 und/oder $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

Bevorzugte anorganische Phosphonate (Komponente F) sind in Wasser unlösliche bzw. schwerlösliche Salze.

Besonders bevorzugte anorganische Phosphonate sind Aluminium-, Calcium- und Zinksalze.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente F um ein Umsetzungsprodukt aus phosphoriger Säure und einer Aluminiumverbindung.

Besonders bevorzugte Komponenten F sind Aluminiumphosphite mit den CAS-Nummern 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4, 71449-76-8 und 15099-32-8.

Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Aluminiumphosphite erfolgt durch Umsetzung einer Aluminiumquelle mit einer Phosphorquelle und wahlweise einem Templat in einem Lösungsmittel bei 20 - 200 °C während einer Zeitspanne bis zu 4 Tagen. Aluminiumquelle und Phosphorquelle werden dazu 1 - 4 h vermischt, unter hydrothermalen Bedingungen oder am Rückfluss erhitzt, abfiltriert, gewaschen und z. B. bei 110 °C getrocknet.

Bevorzugte Aluminiumquellen sind Aluminiumisopropoxid, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxid (z. B. Pseudoböhmit).

Bevorzugte Phosphorquellen sind phosphorige Säure, (saures) Ammoniumphosphit, Alkaliphosphite oder Erdalkaliphosphite.

Bevorzugte Alkaliphosphite sind Dinatriumphosphit, Dinatriumphosphithydrat, Trinatriumphosphit, Kaliumhydrogenphosphit

Bevorzugtes Dinatriumphosphithydrat ist Brüggolen® H10 der Fa. Brüggemann.

Bevorzugte Template sind 1,6-Hexandiamin, Guanidincarbonat oder Ammoniak.

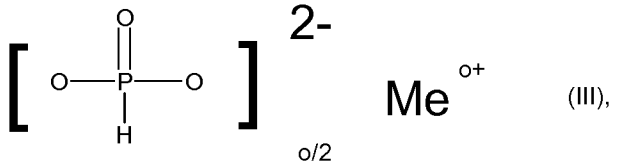
Bevorzugtes Erdalkaliphosphit ist Calciumphosphit.

Das bevorzugte Verhältnis von Aluminium zu Phosphor zu Lösungsmittel ist dabei 1 : 1 : 3,7 bis 1 : 2,2 : 100 mol. Das Verhältnis von Aluminium zu Templat ist 1 : 0 bis 1 : 17 mol. Der bevorzugte pH-Wert der Reaktionslösung ist 3 bis 9. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser.

Besonders bevorzugt wird in der Anwendung das gleiche Salz der Phosphinsäure wie der phosphorigen Säure verwendet, also z. B. Aluminiumdiethylphosphinat

zusammen mit Aluminiumphosphit oder Zinkdiethylphosphinat zusammen mit Zinkphosphit.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen Flammschutzmittelkombinationen als Komponente F eine Verbindung der Formel (III)



(III),

worin Me Fe, TiO_r, Zn oder insbesondere Al ist,
o 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
r = (4 – o) / 2 ist.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (III) sind solche, worin Me^{o+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Komponente F liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A bis F, vor.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Flammschutzmittel-Kombination zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen und duroplastischen Polymeren sowie die mit diesen Flammschutzmittel-Kombinationen flammfest ausgerüstete Polymerzusammensetzungen.

Thermoplastische und/oder duroplastische Polymere (nachstehend Komponente G), welche die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel-Kombinationen und gegebenenfalls Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder andere Zusätze, wie unten

definiert, enthalten, werden im Folgenden als Polymerzusammensetzungen bezeichnet.

Bei den thermoplastischen Polymeren, in denen die erfindungsgemäßen Flammschutzmittelkombinationen wirksam eingesetzt werden können, handelt es sich um amorphe thermoplastische Polymere oder um teilkristalline thermoplastische Polymere mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C, vorzugsweise von kleiner gleich 280 °C und ganz besonders bevorzugt von kleiner gleich 250 °C. Derartige Polymere sind in der Literatur bereits ausführlich beschrieben und sind dem Fachmann bekannt.

Schmelzpunkte von erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polymeren werden mittels Diffential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bei einer Aufheizrate von 10 K/Sekunde bestimmt.

Zu den erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polymeren gehören beispielsweise

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutylen, Polybuten-1, Polyisopropren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie etwa von Cyclopenten oder von Norbornen; ferner Polyethylen, welches gegebenenfalls vernetzt sein kann; z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).

2. Mischungen der vorgenannten Polymere, beispielsweise Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDP) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen wie etwa LDPE/HDPE.

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere etc. Ferner Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen- Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit den unter 1. genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/-Ethylen-Propylen- Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure- Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen- Acrylsäure-Copolymere, und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly-(alpha-methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien- Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril- Methycrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dienpolymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

6. Propfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und

Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten; Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymere, sowie deren Mischungen mit den unter 5. genannten Polymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von alpha-, beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8. genannten Monomere untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril- Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril- Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien- Terpolymere.

10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol,

Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit den unter 1. genannten Olefinen.

11. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

12. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

13. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12; Block-Copolymere der vorgenannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren, oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylen-glykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("IM-Polyamidsysteme").

14. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

15. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

16. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

17. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

18. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymere, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere.

19. Thermoplastische Elastomere (TPE), wie Block-Copolymere basierend auf Styrol (Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, Styrol -Isopren- Styrol-Blockcopolymeren, Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Block-Copolymeren), Block-Copolymere auf Basis von thermoplastischen Polyesterelastomeren, etherbasierende und / oder esterbasierende Block-Copolymere bestehend aus alternierenden Blöcken aus Diisocyanaten und kurzkettigen Diolen und aus Diisocyanaten und langkettigen Diolen, Polyether-Block-Amide, Co-Polyamide und/oder Polyether amide.

Bevorzugte TPE sind Elastomer-Blends, wie thermoplastische Olefine enthaltend Polypropylen-, Polyethylen-Block-Copolymere; Polypropylen-, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Octen-Copolymere, Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol, Polyolefin-Ethylen-Propylen-Diene, Polyolefin-Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und/oder Polyolefin-Polyarylenether.

Bevorzugte TPE sind thermoplastische Vulkanisate, z. B. Ethylen-Propylen-Dien-Kautschukpartikel in einer Matrix aus Polypropylen.

Die duroplastischen Polymere, in denen die erfindungsgemäßen Flammschutzmittelkombinationen wirksam eingesetzt werden können, sind in der Literatur ebenfalls bereits ausführlich beschrieben und sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten. UP-Harze werden gehärtet durch radikalische Polymerisation mit Initiatoren (z. B. Peroxiden) und Beschleunigern.

Bevorzugte ungesättigte Dicarbonsäuren und -derivate zur Herstellung der UP-Harze sind Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure.

Bevorzugte gesättigte Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Adipinsäure.

Bevorzugte Diole sind 1,2 Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und Neopentylglycol, Neopentylglycol, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A.

Bevorzugte Vinylverbindung zur Vernetzung ist Styrol.

Bevorzugte Härtersysteme sind Peroxide und Metallcoinitiatoren, z. B. Hydroperoxide und Cobaltoctanoat und/oder Benzoylperoxid und aromatische Amine und/oder UV-Licht und Photosensibilisatoren, z. B. Benzoinether.

Bevorzugte Hydroperoxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid und Dicyclohexylperoxiddicarbonat.

Bevorzugte Metallcoinitiatoren sind Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Nickel- oder Bleiverbindungen.

Bevorzugte aromatische Amine sind Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluol, Diethylanilin und Phenyldiethanolamine.

Weitere bevorzugte duroplastische Polymere sind Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. von Bisphenol-A-diglycidylethern und Bisphenol-F-di-glycidylethern, die mittels üblichen Härtern und/oder Beschleunigern vernetzt werden.

Geeignete Glycidylverbindungen sind Bisphenol-A-diglycidylester, Bisphenol-F-diglycidylester, Polyglycidylester von Phenol-Formaldehydharzen und Kresol-Formaldehydharzen, Polyglycidylester von Pththal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen.

Geeignete Härter sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Amine oder Polyamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin Triethylentetramin, Propan-1,3-diamin, Hexamethylendiamin, Aminoethylpiperazin, Isophorondiamin, Polyamidoamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenolsulfone, Anilin-Formaldehyd-Harze, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, m-Xylylendiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,55-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Polyamidoamine, Cyanguanidin und Dicyandiamid, ebenso mehrbasige Säuren oder deren Anhydride wie z. B. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid sowie Phenole wie z. B. Phenol-Novolak-Harz, Cresol-Novolak-Harz, Dicyclopentadien-Phenol-Addukt-Harz, Phenolaralkyl-Harz, Cresolaralkyl-Harz, Naphtholaralkyl Harz, Biphenol-modifiziertes Phenolaralkyl-Harz, Phenoltrimethylolmethan-Harz, Tetraphenylolethan-Harz, Naphthol-Novolak-Harz, Naphthol-Phenol-Kocondensat-Harz, Naphthol-Cresol-Kocondensat-Harz, Biphenol-modifiziertes Phenol-Harz und Aminotriazin-modifiziertes Phenol-Harz. Die Härter können allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Geeignete Katalysatoren bzw. Beschleuniger für die Vernetzung bei der Polymerisation sind tertiäre Amine, Benzyldimethylamin, N-Alkylpyridine, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, Metallsalze organischer Säuren, Lewis Säuren und Amin-Komplex-Salze.

Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um solche, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

Weitere bevorzugt eingesetzte duroplastische Polymere sind Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

Weitere bevorzugt eingesetzte duroplastische Polymere sind Polyurethane oder Polyharnstoffe, die durch Umsetzen von Polyisocyanaten oder Harnstoffen mit Polyolen oder Polyaminen erhalten worden sind.

Bevorzugte Polyole, sind Alkenoxidaddukte von Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrol, Sorbit, Zucker oder abgebauter Stärke. Es lassen sich auch Polyester-Polyole einsetzen. Diese können durch Polykondensation eines Polyalkoholes wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythritol, Diglycerol, Traubenzucker und/oder Sorbit mit einer dibasischen Säure wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und/oder Terephthalsäure erhalten werden.

Geeignete Polyisocyanate sind aromatische, alicyclische oder aliphatische Polyisocyanate, mit nicht weniger als zwei Isocyanat-Gruppen und Mischungen davon. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate, wie Tolyldiisocyanat, Methylendiphenyldiisocyanat, Naphthylendiisocyanate, Xylylendiisocyanat, Tris-4-isocyanatophenyl)methan und Polymethylenpolyphenylendiisocyanate; alicyclische Polyisocyanate wie Methylendiphenyldiisocyanat, Tolyldiisocyanat; aliphatische Polyisocyanate und Hexamethylendiisocyanat, Isophorendiisocyanat, Demeryldiisocyanat, 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan-4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan-Isomerengemisch, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Desmodur®-Typen (Bayer) und Lysindiisocyanat und Mischungen davon.

Geeignete Polyisocyanate sind auch modifizierte Produkte, die durch Reaktion von Polyisocyanat mit Polyol, Harnstoff, Carbodiimid und/oder Biuret erhalten werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß als Komponente G eingesetzten Polymeren um thermoplastische Polymere, besonders bevorzugt um Polystyrol-HI, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol- HI). Polystyrol-HI ist ein Polystyrol mit erhöhter Schlagzähigkeit.

Besonders bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polymere sind Polyamide, Polyester und PPE/HIPS Blends.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Flammschutzmittelkombinationen stabilisieren die Polymere (Komponente G) sehr gut gegen thermischen Abbau. Dieses zeigt sich an der Veränderung der spezifischen Viskosität von thermoplastischen Polymeren bei Compoundierung und Formgebung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen. Die dort erfolgende thermische Belastung hat einen teilweisen Abbau der Polymerketten zur Folge, was in einer Verringerung des

mittleren Molekulargewichts und damit verbunden in einer Verringerung der Viskosität einer Polymerlösung ausdrückt.

So betragen beispielsweise typische Werte für die spezifische Viskosität von Polybutylenterephthalat, gemessen als 0,5 %-ige-Lösung in Phenol/Dichlorbenzol (1:1) bei 25°C gemäß ISO 1628 mit einem Kapillarviskosimeter, etwa 130 cm^3/g. Nach dem Compoundieren und der Formgebung einer erfindungsgemäßen Polybutylenterephthalatzusammensetzung bewegen sich typische Werte für die spezifische Viskosität des verarbeiteten Polybutylenterephthalats (ermittelt wie oben angegeben) im Bereich zwischen 110 und 129 cm^3/g.

Bevorzugt werden für die genannte Verwendung die Flammschutzmittelkomponenten A bis E oder A bis F in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Polymerzusammensetzung, eingesetzt.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente G üblicherweise 25 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente A üblicherweise 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente B üblicherweise 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente C üblicherweise 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,6 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente D üblicherweise 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente E üblicherweise 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente F üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%.

Dabei beziehen sich die Prozentangaben für die Anteile der Komponenten A bis G auf die Gesamtmenge der Polymerzusammensetzung.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße flammhemmende Polymerzusammensetzungen, die einen Comparative Tracking Index, gemessen nach dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3, von größer gleich 500 Volt aufweisen.

Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polymerzusammensetzungen erreichen eine Bewertung von V0 nach UL-94, insbesondere gemessen an Formteilen von 3,2 mm bis 0,4 mm Dicke.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polymerzusammensetzungen weisen einen Glow Wire Flammability Index nach IEC-60695-2-12 von größer gleich 960 °C auf, insbesondere gemessen an Formteilen von 0,75 - 3 mm Dicke.

Bei den besonders bevorzugten Polyamiden der Komponente G handelt es sich in der Regel um Homo- oder Copolyamide, die sich von (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren polyamidbildenden Derivaten, wie deren Salzen, und von (cyclo)aliphatischen Diaminen oder von (cyclo)aliphatischen Aminocarbonsäuren oder deren polyamidbildenden Derivaten, wie deren Salzen, ableiten.

Die erfindungsgemäß als Komponente A eingesetzten Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination

mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren oder auch polymeren Legierungspartnern, bevorzugt Elastomeren, zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, 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.

Bevorzugt als Komponente G einzusetzende Polyamide sind teilkristalline aliphatische Polyamide mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C, vorzugsweise von kleiner gleich 280 °C. Diese können ausgehend von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder cycloaliphatischen Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden.

Als Edukte kommen aliphatische Dicarbonsäuren, bevorzugt Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure und/oder Sebazinsäure, aliphatische Diamine, bevorzugt Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Diaminodicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethylcyclohexan, Aminocarbonsäuren, bevorzugt Aminocapronsäure oder die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen. Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt wird ε-Caprolactam eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten aliphatischen Homo- oder Copolyamiden um Polyamid 12, Polyamid 4, Polyamid 4.6, Polyamid

6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.9, Polyamid 6.10, Polyamid 6.12, Polyamid 6.66, Polyamid 7.7, Polyamid 8.8, Polyamid 9.9, Polyamid 10.9, Polyamid 10.10, Polyamid 11 oder Polyamid 12. Diese sind z.B. unter den Handelsnamen Nylon®, Fa. DuPont, Ultramid®, Fa. BASF, Akulon® K122, Fa. DSM, Zytel® 7301, Fa. DuPont; Durethan® B 29, Fa. Bayer und Grillamid®, Fa. Ems Chemie bekannt.

Besonders geeignet sind weiterhin auf PA6, PA6.6 und anderen aliphatischen Homo- oder Copolyamiden basierende Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

Bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen als Komponente G ein oder mehrere Polyamide ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 4.6, PA 12, PA 6.10 eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen als Komponente G Polyamid 6.6 oder Polymer-Gemische aus Polyamid 6.6 und Polyamid 6 eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen Komponente G zu mindestens 75 Gew.-% aus Polyamid 6.6 und zu höchstens 25 Gew.-% aus Polyamid 6 besteht.

Bei den besonders bevorzugten Polyestern der Komponente G handelt es sich in der Regel um (cyclo)aliphatische oder um aromatisch-aliphatische Polyester, die sich von (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren polyesterbildenden Derivaten, wie deren Dialkylestern oder Anhydriden, und von (cyclo)aliphatischen und/oder araliphatischen Diolen oder von (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Hydroxycarbonsäuren oder deren polyesterbildenden Derivaten, wie deren Alkylestern oder Anhydriden, ableiten. Der Begriff „(cyclo)aliphatisch“ umfasst cycloaliphatische und aliphatische Verbindungen.

Die thermoplastischen Polyester der Komponente G werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenester von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Dialkylestern.

Bevorzugt eingesetzte Komponenten G sind aromatisch-aliphatische thermoplastische Polyester und davon bevorzugt thermoplastische Polyester abgeleitet durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren oder deren polyester-bildenden Derivaten mit aliphatischen C_2-C_{10}-Diolen, insbesondere mit C_2-C_4-Diolen.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Komponenten G sind Polyalkylenterepthalate, und davon besonders bevorzugt Polyethylenterephthalate oder Polybutylenterephthalate.

Polyalkylenterephthalate enthalten vorzugsweise mindestens 80 mol-%, insbesondere 90 mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, von Terephthalsäure abgeleitete Einheiten.

Die erfindungsgemäß als Komponente G bevorzugt eingesetzten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder Reste aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacin- oder Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure oder Cyclohexandicarbonsäure.

Die erfindungsgemäß als Komponente G bevorzugt eingesetzten Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z. B. in der DE-A-19 00 270 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugte Komponenten G sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt werden (Polyethylen- und Polytrimethylen- und Polybutylenterephthalat) und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polybutylenterephthalate enthalten mindestens 80 mol-%, vorzugsweise 90 mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80 mol-%, vorzugsweise mindestens 90 mol-%, bezogen auf die Diolkomponente Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polybutylenterephthalate können des Weiteren neben Butandiol-1,4-resten bis zu 20 mol-% anderer aliphatischer Diole mit 2 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Ethylenglykol; Propandiol-1,3; 2-Ethylpropandiol-1,3; Neopentylglykol; Pentandiol-1,5; Hexandiol-1,6; Cyclohexandimethanol-1,4; 3-Methylpentandiol-2,4; 2-Methylpentandiol-2,4; 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3; 2-Ethylhexandiol-1,3; 2,2-Diethylpropandiol-1,3; Hexandiol-2,5;1,4-Di-([beta]-hydroxyethoxy)-benzol; 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan; 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan; 2,2-Bis-(3-[beta]-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan.

Erfindungsgemäß bevorzugt als Komponente G eingesetzte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten und/oder Butandiol-1,4 hergestellt werden.

Die als Komponente G erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyester können auch im Gemisch mit anderen Polyestern und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen können als Komponente H noch weitere Additive enthalten. Bevorzugte Komponenten H im Sinne der

vorliegenden Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Co-Stabilisatoren für Antioxidantien, Antistatika, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Verarbeitungs-hilfsmittel, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsstoffe und/oder weitere Flammschutzmittel, die sich von Komponenten A, B, C, D, E und F unterscheiden.

Hierzu gehören insbesondere Phosphate, wie etwa Melamin-Poly(Metallphosphate). Bevorzugte Metalle hierfür sind die Elemente der 2. Hauptgruppe, der 3. Hauptgruppe, der 2. Nebengruppe, der 4. Nebengruppe und der Nebengruppe VIIIa des Periodensystems sowie Cer und/oder Lanthan.

Melamin-Poly(Metallphosphate) sind bevorzugt Melamin-Poly(Zinkphosphate), Melamin-Poly(Magnsiumphosphate) und/oder Melamin-Poly(Calciumphosphate).

Bevorzugt sind $(Melamin)_2Mg(HPO_4)_2$, $(Melamin)_2Ca(HPO_4)_2$, $(Melamin)_2Zn(HPO4)_2$, $(Melamin)_3Al(HPO_4)_3$, $(Melamin)_2Mg(P_2O_7)$, $(Melamin)_2Ca(P_2O_7)$, $(Melamin)_2Zn(P_2O_7)$, $(Melamin)_3Al(P_2O_7)_{3/2}$.

Bevorzugt sind Melamin-Poly(Metallphosphate), die bekannt sind als Hydrogenphosphato- oder Pyrophosphato-Metallate mit Komplex-Anionen, die ein vier- oder sechsbindiges Metallatom als Koordinationszentrum mit zweizähnigen Hydrogenphosphat- oder Pyrophosphat-Liganden aufweisen.

Bevorzugt sind auch Melamin-interkalierte Aluminium-, Zink- oder Magnesium-Salze von kondensierten Phosphaten, ganz besonders bevorzugt sind Bis-Melamin-zinko-diphosphat und/oder Bis-Melamin-alumotriphosphat.

Bevorzugt sind weiterhin Salze der Elemente der 2. Hauptgruppe, der 3. Hauptgruppe, der 2. Nebengruppe, der 4. Nebengruppe und der Nebengruppe VIIIa des Periodensystems sowie von Cer und/oder Lanthan mit Anionen der Oxosäuren der fünften Hauptgruppe (Phosphate, Pyrophosphate und Polyphosphate).

Bevorzugt sind Aluminiumphosphate, Aluminum monophosphate; Aluminum-orthophosphate ($AlPO_4$), Aluminumhydrogenphosphat ($Al_2(HPO_4)_3$) und/oder Aluminiumdihydrogenphosphat

Bevorzugt sind auch Calciumphosphat, Zinkphosphat, Titanphosphat und/oder Eisenphosphat

Bevorzugt sind Calciumhydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphatdihydrat, Magnesiumhydrogenphosphat, Titaniumhydrogenphosphat (TIHC) und/oder Zinkhydrogenphosphat

Bevorzugt sind Aluminiumdihydrogenphosphat, Magnesiumdihydrogenphosphat , Calciumdihydrogenphosphat, Zinkdihydrogenphosphat, Zinkdihydrogenphosphat dihydrat und/oder Aluminumdihydrogenphosphat.

Besonders bevorzugt sind Calciumpyrophosphat, Calciumdihydrogenpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat Zinkpyrophosphat und/oder Aluminiumpyrophosphat.

Die vorgenannten sowie andere und ähnliche Phosphate werden beispielsweise durch die Firma J.M. Huber Corporation, USA, unter Safire® Products angeboten, hierzu gehören etwa die Typen APP Type II, AMPP, MPP, MPyP, PiPyP. PPaz, Safire® 400, Safire® 600, EDAP und andere.

Weitere Phosphate sind beispielsweise in der JP-A-2004204194, der DE-A-102007036465 und der EP-A-3133112 genannt und gehören ausdrücklich zu den einsetzbaren Komponenten I.

Der Anteil von Komponente(n) H in der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt in der Regel bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymerzusammensetzung.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Polymerzusammensetzungen, die Füllstoffe und/oder insbesondere Verstärkungsstoffe enthalten, bevorzugt Glasfasern. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen, eingesetzt werden.

Bevorzugte Füllstoffe sind mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, nanoskaligen Mineralien, besonders bevorzugt Montmorilloniten oder Nano-Böhmiten, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat,Glaskugeln und/oder Bariumsulfat. Besonders bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit und/oder Kaolin.

Besonders bevorzugt werden ferner auch nadelförmige mineralische Füllstoffe eingesetzt. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Bevorzugt sind nadelförmige Wollastonite. Bevorzugt weist das Mineral ein Länge zu Durchmesser - Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, insbesondere bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäß als Komponente B eingesetzten nadelförmigen mineralischen Füllstoffe liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, bestimmt mit einem CILAS Granulometer.

Bei den erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzten Verstärkungsstoffen kann es sich um Kohlenstofffasern und/oder um Glasfasern handeln.

Der Füllstoff und/oder Verstärkungsstoff kann in einer bevorzugten Ausführungsform oberflächenmodifiziert sein, vorzugsweise mit einem Haftvermittler bzw. einem Haftvermittlersystem, besonders bevorzugt auf Silanbasis. Insbesondere bei Verwendung von Glasfasern können zusätzlich zu Silanen auch Polymerdispersionen, Filmbildner, Verzweiger und/oder Glasfaserverarbeitungshilfsmittel verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Glasfasern kann es sich um Kurzglasfasern und/oder um Langglasfasern handeln. Als Kurz- oder Langglasfasern können Schnittfasern eingesetzt werden. Kurzglasfasern können auch in Form von gemahlenen Glasfasern zum Einsatz kommen. Daneben können Glasfasern außerdem in der Form von Endlosfasern eingesetzt werden, beispiels-weise in der Form von Rovings, Monofilamenten, Filamentgarnen oder Zwirnen, oder Glasfasern können in der Form von textilen Flächengebilden eingesetzt werden, beispielsweise als Glasgewebe, als Glasgeflecht oder als Glasmatte.

Typische Faserlängen für Kurzglasfasern vor dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,05 bis 10 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 5 mm. Nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix hat sich die Länge der Glasfasern verringert. Typische Faserlängen für Kurzglasfasern nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,01 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,02 bis 1 mm.

Die Durchmesser der einzelnen Fasern kann in weiten Bereichen schwanken. Typische Durchmesser der einzelnen Fasern bewegen sich im Bereich von 5 bis 20 µm.

Die Glasfasern können beliebige Querschnittsformen aufweisen, beispielsweise runde, elliptische, n-eckige oder irreguläre Querschnitte. Es können Glasfasern mit mono- oder multilobalen Querschnitten verwendet werden.

Glasfasern können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden.

Die Glasfasern selbst, unabhängig von deren Querschnittfläche und deren Länge, können dabei beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der E-Glasfasern, A-Glasfasern, C-Glasfasern, D-Glasfasern, M-Glasfasern, S-Glasfasern, R-Glasfasern und/oder ECR-Glasfasern, wobei die E-Glasfasern, R-Glasfasern,

S-Glasfasern und ECR-Glasfasern besonders bevorzugt sind. Die Glasfasern sind vorzugsweise mit einer Schlichte versehen, welche vorzugsweise Polyurethan als Filmbildner und Aminosilan als Haftvermittler enthält.

Besonders bevorzugt eingesetzte E-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-56 %; Al_2O_3 12-16 %; CaO 16-25 %; MgO ≤ 6 %; B_2O_3 6-13 %; F ≤ 0,7 %; Na_2O 0,3-2 %; K_2O 0,2-0,5 %; Fe_2O_3 0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte R-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-65 %; Al_2O_3 20-30 %; CaO 6-16 %; MgO 5-20 %; Na_2O 0,3-0,5 %; K_2O 0,05-0,2 %; Fe_2O_3 0,2-0,4 %, TiO_2 0,1-0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte ECR-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 57,5-58,5 %; Al_2O_3 17,5-19,0 %; CaO 11,5-13,0 %; MgO 9,5-11,5.

Der Anteil an Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen in der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung beträgt üblicherweise 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%.

Die weiteren Additive H sind als Zusätze zu Polymerzusammensetzungen an sich bekannt und können alleine oder in Mischung oder in Form von Masterbatches eingesetzt werden.

Die vorgenannten Komponenten A, B, C, D, E, G und gegebenenfalls F und/oder H können in den verschiedensten Kombinationen zur erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerzusammensetzung verarbeitet werden. So ist es möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Komponenten in die Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen einzelne Komponenten erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die

Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Komponenten auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

Auch können zwei oder mehrere der Komponenten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen vor dem Einbringen in die Polymermatrix durch Vermischen kombiniert werden. Dabei können herkömmliche Mischaggregate eingesetzt werden, in denen die Komponenten in einem geeigneten Mischer, z. B. 0,01 bis 10 Stunden bei 0 bis 300 °C gemischt werden.

Aus zwei oder mehreren der Komponenten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen können auch Granulate hergestellt werden, die anschließend in die Polymermatrix eingebracht werden können.

Dazu können zwei oder mehr Komponenten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung mit Granulierhilfsmittel und/oder Bindemittel in einem geeigneten Mischer oder einem Granulierteller zu Granulaten verarbeitet werden.

Das zunächst entstehende Rohprodukt kann in einem geeigneten Trockner getrocknet beziehungsweise zum weiteren Kornaufbau getempert werden.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Rollkompaktierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform dadurch hergestellt werden, dass die Inhaltsstoffe gemischt, stranggepresst, abgeschlagen (bzw. gegebenenfalls gebrochen und klassiert) und getrocknet (und gegebenenfalls gecoated) werden.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Sprühgranulierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße flammgeschützte Polymerformmasse liegt bevorzugt in Granulatform, z. B. als Extrudat oder als Compound, vor. Das Granulat hat bevorzugt Zylinderform mit kreisförmiger, elliptischer oder unregelmäßiger Grundfläche, Kugelform, Kissenform, Würfelform, Quaderform, Prismenform.

Typische Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis des Granulates betragen 1 zu 50 bis 50 zu 1, bevorzugt 1 zu 5 bis 5 zu 1.

Das Granulat hat bevorzugt einen Durchmesser von 0,5 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 3 mm und bevorzugt eine Länge von 0,5 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 5 mm.

Beim Einsatz von Polymeren oder Vorläufern davon, die zu duroplastischen Polymerzusammensetzungen verarbeitet werden, können unterschiedliche Herstellungsverfahren zum Einsatz gelangen.

Ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein duroplastisches Harz mit einer erfindungsgemäßen Flammschutzmittelkombination enthaltend die oben definierten Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F und ggf. mit weiteren Flammschutzmitteln, Synergisten, Stabilisatoren, Additiven und Füll- oder Verstärkungsstoffen vermischt und die resultierende Mischung bei erhöhtem Druck, beispielsweise bei Drücken von 3 bis 10 bar und bei moderaten Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 60 °C, nass presst (Kaltpressung).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein duroplastisches Harz mit einer erfindungsgemäßen Flammschutzmittelkombination enthaltend die oben definierten Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F und ggf. mit weiteren Flammschutzmitteln, Synergisten, Stabilisatoren, Additiven und Füll- oder Verstärkungsstoffen vermischt und die resultierende Mischung bei erhöhtem

Druck, beispielsweise bei Drücken von 3 bis 10 bar und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 150 °C, nass presst (Warm- oder Heißpressung).

Gegenstand der Erfindung sind auch Formteile hergestellt aus der oben beschriebenen flammhemmenden Polymerzusammensetzung enthaltend die Komponenten A, B, C, D, E und G und gegebenenfalls die Komponenten F und/oder H.

Bei den erfindungsgemäßen Formteilen kann es sich um beliebige Ausformungen handeln. Beispiele dafür sind Fasern, Folien oder Formkörper, erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerformmassen durch beliebige Formverfahren, insbesondere durch Spritzguss oder Extrusion.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymer-Formkörper kann durch beliebige Formverfahren erfolgen. Beispiele dafür sind Spritzgießen, Pressen, Schaumspritzgießen, Gasinnendruck-Spritzgießen, Blasformen, Foliengießen, Kalandern, Laminieren oder Beschichten bei höheren Temperaturen mit der flammgeschützten Polyamid-Formmasse.

Bei den Formteilen handelt es sich vorzugsweise sich um Spritzgussteile oder um Extrusionsteile.

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerzusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich.

Die Erfindung betrifft bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerzusammensetzungen in oder für Steckverbinder, stromberührten Teilen in Stromverteilern (FI-Schutz), Platinen, Vergussmassen, Stromsteckern, Schutzschaltern, Lampengehäusen, LED Gehäusen, Kondensatorgehäusen, Spulenkörpern und Ventilatoren, Schutzkontakten,

Steckern, in/auf Platinen, Gehäusen für Stecker, Kabeln, flexiblen Leiterplatten, Ladekabeln für Handys, Motorabdeckungen oder Textilbeschichtungen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern in Form von Bauteilen für den Elektro/Elektronikbereich, insbesondere für Teile von Leiterplatten, Gehäusen, Folien, Leitungen, Schaltern, Verteilern, Relais, Widerständen, Kondensatoren, Spulen, Lampen, Dioden, LED, Transistoren, Konnektoren, Reglern, Speichern und Sensoren, in Form von großflächigen Bauteilen, insbesondere von Gehäuseteilen für Schaltschränke und in Form aufwendig gestalteter Bauteile mit anspruchsvoller Geometrie.

Die Wandstärke der erfindungsgemäßen Formkörper kann typischerweise bis zu 10 mm betragen. Besonders geeignet sind Formkörper mit weniger als 1,5 mm Wandstärke, mehr bevorzugt von weniger als 1 mm Wandstärke und besonders bevorzugt von weniger als 0,5 mm Wandstärke.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

1. Eingesetzte Komponenten

Flammschutzmittel FM 1 (Komponente A):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure hergestellt in Analogie zu Beispiel 1 der DE 196 07 635 A1

Flammschutzmittel FM 2 (Komponenten A und B):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,9 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat hergestellt in Analogie zu Beispiel 1 der DE 10 2014 001 222 A1

Flammschutzmittel FM 3 (Komponenten A, B und C):

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,9 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 0,5 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 3 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 4 (Komponenten A, B und C):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 2,7 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 0,8 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 4 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 5 (Komponenten A, B und C):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,5 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 0,05 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 6 (Komponenten A, B und C):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 10 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 5 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 7 (Komponente F):
Aluminiumsalz der Phosphonsäure hergestellt nach Beispiel 1 der DE 102011120218 A1

Flammschutzmittel FM 8 (Komponente D):
Melamin-Polyphosphat hergestellt nach dem Beispiel der WO 2000/002869 A1

Flammschutzmittel FM 9 (nicht erfindungsgemäß):
Melamin-Polyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 18 hergestellt in Analogie zu WO 2000/002869 A1

Flammschutzmittel FM 10 (Komponente E):
Melamincyanuarat, Melapur® MC (BASF)

Handelsübliche Polymere (Komponente G):
Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV; Schmelzbereich von 255-260°C): Ultramid® A27 (BASF)
Polyamid 6 (Schmelzbereich von 217-222°C): Durethan® B29 (Lanxess)
Polyamid 6T/6.6 (Schmelzbereich von 310-320°C): Vestamid® HAT plus 1000 (Evonik)
Polybutylenterephthalat (PBT): Ultradur® 4500 (BASF)

Glasfasern (Komponente H):
Glasfasern PPG HP 3610 10µm Durchmesser, 4,5 mm Länge (Fa. PPG, NL),

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden thermoplastischen Formmassen

2.1 Polyamid-Formmassen

Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnissen vermischt und über den Seiteneinzug eines Doppelschnecken-Extruders (Typ Leistritz ZSE 27/44D) bei Temperaturen von 260 bis 310 °C in PA 6.6 bzw. bei 250 bis 275 °C in PA 6 bzw. bei 310 bis 330 °C PA 6T/6.6 eingearbeitet. Die Glasfasern wurden über einen zweiten Seiteneinzug zugegeben. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von 250 bis 320 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Neben der Klassifikation wurde auch die Nachbrennzeit angegeben.

Der Comparative Tracking Index der Formteile wurde gemäß dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3 ermittelt.

Der Glow Wire Flammability Index (GWIT-Index) wurde nach der Norm IEC-60695-2-12 ermittelt.

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (wie Temperaturprogramme, Schneckengeometrien und Spritzgießparameter) durchgeführt.

2.2 Polyester-Formmassen

Es wurde wie bei den Polyamid-Formmassen verfahren. Nur erfolgte das Einarbeiten der Flammschutzmittelkomponenten in das Polymere im Doppelschnecken-Extruder bei Temperaturen von 240 bis 280 °C.

Die Verarbeitung der getrockneten Formmassen zu Prüfkörpern auf der Spritzgießmaschine erfolgte bei Massetemperaturen von 260 bis 280 °C.

Beispiele 1-5 und Vergleichsbeispiele V1-V12 mit PA 6.6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 1: PA 6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (1-5 erfindungsgemäß; V1-V12 Vergleiche; n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	1	1a	1b	V1	2	V2	3	V3	4	V4	5	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12
G: Polyamid 6.6	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	46
H: Glasfasern	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A+B+C: FM 3	8	8,1	8,1	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 4	-			-	8	8	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	8	8	14
A+B+C: FM 5	-			-	-	-	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 6	-			-	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A: FM 1	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-
A+C: FM 2	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	8	-	-	-
F: FM 7	-			-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
D: FM 8	5	0,9	9	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	-	-	-
Vergleich: FM 9	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
E: FM 10	5	9	0,9	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	10	10
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/28	V-0/40	V-0/30	V-0/32	V-0/24	V-0/29	V-0/45	V-0/49	V-0/28	V-0/34	V-0/14	V-0/18	V-0/54	V-1/59	V-0/49	V-1/56	n.b.	V-2/99	V-1/89
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.b.	850	900
GWIT [°C]	800	800	800	775	800	775	800	775	800	775	825	800	725	750	725	750	n.b.	750	750
CTI [Volt]	600	600	600	500	600	500	600	500	600	500	600	500	500	500	500	500	n.b.	600	600

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 5 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen und gleichzeitig CTI 600 Volt, GWFI 960 °C und GWIT 800 °C bzw. 825 °C aufweisen. Der Zusatz von Komponente F in Beispiel 5 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit und zu einer Verbesserung des GWIT-Wertes.

Das Weglassen von Komponente E in Vergleichsbeispielen V1 bis V5 führte zu einer Verringerung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine vergrößerte Nachbrennzeit. Die GWFI-Werte entsprachen den Werten für die Formteile, welche Komponente E enthielten. Die CTI-Werte verringerten sich im Vergleich zu den Formteilen, welche Komponente E enthielten.

Das Weglassen von Komponenten B und C in Vergleichsbeispielen V6 und V7 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 1-4 verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Weglassen von Komponente C in Vergleichsbeispielen V8 und V9 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 1-4 ebenfalls verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Ersetzen von Komponente D durch eine Komponente mit niedrigerem Kondensationsgrad in Vergleichsbeispiel V10 hatte zur Folge, dass der Polyamidstrang bei der Herstellung aufschäumte und keine Messungen vorgenommen werden konnten.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V11 hatte neben einer im Vergleich zu Beispiel 2 Verschlechterung der Brandschutzklasse verringerte GWIT- und GWFI-Werte zur Folge.

In Vergleichsbeispiel V12 wurde durch Erhöhung der Konzentration an Komponenten A, B und C im Vergleich zu Beispiel V11 zwar eine Verbesserung der Brandschutzklasse erreicht. Allerdings zeigte diese Polyamidzusammensetzung

immer noch eine im Vergleich zu Beispiel 2 geringere Brandschutzklasse sowie verringerte GWIT- und GWFI-Werte.

Beispiele 6-10 und Vergleichsbeispiele V13-V23 mit PA 6.6/PA6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6/PA6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 2: PA 6/PA 6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (7-10 erfindungsgemäß; V13-V23 Vergleiche; n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	6	V13	7	V13a	8	V14	9	V15	10	V16	V17	V18	V19	V20	V21	V22	V23
A: Polyamid 6.6	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	30
A: Polyamid 6	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
B: Glasfasern	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A+B+C: FM 3	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 4	-	-	8	8	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	8	8	15
A+B+C: FM 5	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 6	-	-	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A: FM 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-
A+B: FM 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	8	-	-	-
F: FM 7	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
D: FM 8	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	-	-	-
Vergleich: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
E: FM 10	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	10	10
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/32	V-0/36	V-0/27	V-0/31	V-0/48	V-0/52	V-0/32	V-0/36	V-0/20	V-0/24	V-0/53	V-0/55	V-0/49	V-0/52	n.b.	V-2/103	V-1/89
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.b.	850	900
GWIT [°C]	800	775	800	775	800	775	800	775	825	800	725	750	725	750	n.b.	750	750
CTI [Volt]	600	500	600	500	600	500	600	500	600	500	500	500	500	500	n.b.	600	600

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 7 bis 10 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen, gleichzeitig CTI 600 Volt, GWFI 960 °C und GWIT 800 °C bzw. 825 °C aufweisen. Der Zusatz von Komponente F in Beispiel 10 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit und zu einer Verbesserung des GWIT-Wertes.

Das Weglassen von Komponente E in Vergleichsbeispielen V13 bis V16 führte zu einer Verringerung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine vergrößerte Nachbrennzeit. Die GWFI-Werte entsprachen den Werten für die Formteile, welche Komponente E enthielten. Die CTI-Werte verringerten sich im Vergleich zu den Formteilen, welche Komponente E enthielten.

Das Weglassen von Komponenten B und C in Vergleichsbeispielen V17 und V18 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 7-10 verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Weglassen von Komponente C in Vergleichsbeispielen V19 und V20 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 7-10 ebenfalls verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Ersetzen von Komponente D durch eine Komponente mit niedrigerem Kondensationsgrad in Vergleichsbeispiel V21 hatte zur Folge, dass der Polyamidstrang bei der Herstellung aufschäumte und keine Messungen vorgenommen werden konnten.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V22 hatte neben einer im Vergleich zu Beispiel 8 Verschlechterung der Brandschutzklasse verringerte GWIT- und GWFI-Werte zur Folge.

In Vergleichsbeispiel V23 wurde durch Erhöhung der Konzentration an Komponenten A, B und C im Vergleich zu Beispiel V22 zwar eine Verbesserung der Brandschutzklasse erreicht. Allerdings zeigte diese Polyamidzusammensetzung

immer noch eine im Vergleich zu Beispiel 8 geringere Brandschutzklasse sowie verringerte GWIT- und GWFI-Werte.

Beispiele 13-17 und Vergleichsbeispiele V24-V35 mit PBT

Die Ergebnisse der Versuche mit PBT-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyester-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 3: PBT GF 30 Versuchsergebnisse (11-15 erfindungsgemäß; V24-V35 Vergleiche; n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	11	V24	12	V25	13	V26	14	V27	15	V28	V29	V30	V31	V32	V33	V34	V35
G: PBT	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	42
H: Glasfasern	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A+B+C: FM 3	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 4	-	-	12	12	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	12	12	18
A+B+C: FM 5	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 6	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A: FM 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-
A+C: FM 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-
F: FM 7	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-
D: FM 8	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	-	-	-
Vergleich: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
E: FM 10	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	10	10
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/28	V-0/32	V-0/23	V-0/27	V-0/44	V-0/49	V-0/29	V-0/33	V-0/14	V-0/18	V-0/54	V-1/62	V-0/51	V-1/61	n.b.	V-2/99	V-1/85
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.b.	850	900
GWIT [°C]	775	750	775	750	775	750	775	750	800	775	750	725	750	725	n.b.	725	750
CTI [Volt]	600	500	600	500	600	500	600	500	600	500	500	500	500	500	n.b.	600	600

Die erfindungsgemäßen Polyesterzusammensetzungen der Beispiele 11 bis 15 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen und gleichzeitig CTI 600 Volt, GWFI 960 °C und GWIT 775 °C bzw. 800 °C aufweisen. Der Zusatz von Komponente F in Beispiel 15 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit und zu einer Verbesserung des GWIT-Wertes.

Das Weglassen von Komponente E in Vergleichsbeispielen V24 bis V28 führte zu einer Verringerung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine vergrößerte Nachbrennzeit. Die GWFI-Werte entsprachen den Werten für die Formteile, welche Komponente E enthielten. Die CTI-Werte verringerten sich im Vergleich zu den Formteilen, welche Komponente E enthielten.

Das Weglassen von Komponenten B und C in Vergleichsbeispielen V29 und V30 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 11-14 verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Weglassen von Komponente C in Vergleichsbeispielen V31 und V32 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 11-14 ebenfalls verringerte CTI- und GWIT-Werte zur Folge.

Das Ersetzen von Komponente D durch eine Komponente mit niedrigerem Kondensationsgrad in Vergleichsbeispiel V33 hatte zur Folge, dass der Polyesterstrang bei der Herstellung aufschäumte und keine Messungen vorgenommen werden konnten.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V34 hatte neben einer im Vergleich zu Beispiel 12 Verschlechterung der Brandschutzklasse verringerte GWIT- und GWFI-Werte zur Folge.

In Vergleichsbeispiel V35 wurde durch Erhöhung der Konzentration an Komponenten A, B und C im Vergleich zu Beispiel V34 zwar eine Verbesserung der Brandschutzklasse erreicht. Allerdings zeigte diese Polyesterzusammensetzung

immer noch eine im Vergleich zu Beispiel 12 geringere Brandschutzklasse sowie verringerte GWIT- und GWFI-Werte.

Vergleichsbeispiele V36-V41 mit PA 6T/6.6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6T/6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 4: PA 6T/6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	V36	V37	V38	V39	V40	V41
G: Polyamid 6T/6.6	48	48	48	48	48	48
H: Glasfasern HP3610	30	30	30	30	30	30
A+B+C: FM 1	12	-	-	-	-	-
A+B+C: FM 2	-	12	-	-	10	-
A+B+C: FM 3	-	-	12	-	-	-
A+B+C: FM 4	-	-	-	12	-	-
A: FM 5	-	-	-	-	-	12
A+B: FM 6	-	-	-	-	-	-
F: FM 7	-	-	-	-	2	-
D: FM 8	5	10	5	10	5	10
E: FM 10	5	-	5	-	5	-
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GWFI [°C]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GWIT [°C]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Farbe	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CTI [Volt]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

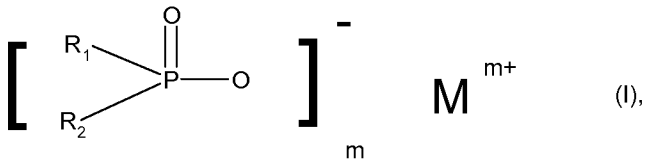
Aus keiner der PA-Formmassen der Vergleichsbeispiele V36-V41 konnten Prüfkörper hergestellt werden, da sich die PA-Formmassen als nicht verarbeitbar

erwiesen. Die Polyamidstränge schäumten bei der Herstellung auf und es konnten keine für die Messungen geeigneten Prüfkörper hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Flammschutzmittelkombinationen enthaltend

- Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente A



(I),

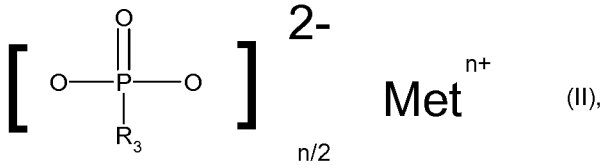
worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten,

M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist,

m 2 bis 3 bedeutet, und

p = (4 – m) / 2 ist

- Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente B
- Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente C



(II),

worin R_3 Ethyl bedeutet,

Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist,

n 2 bis 3 bedeutet, und

q = (4 – n) / 2 ist

- Melaminpolyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 2 bis 200 als Komponente D, und
- Melamincyanurat als Komponente E.

2. Flammschutzmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M und Met Al bedeuten, m und n 3 sind und dass Komponente B ein Aluminiumsalz ist.

3. Flammschutzmittelkombinationen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 5 bis 85 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,01 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,01 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 5 bis 50 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 5 bis 50 Gew.-%,

beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Komponenten A bis E beziehen.

4. Flammschutzmittelkombinationen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 10 bis 60 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 10 bis 30 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 10 bis 30 Gew.-%,

beträgt.

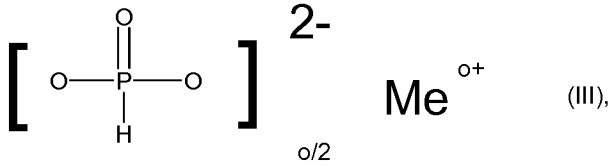
5. Flammschutzmittelkombinationen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten A, B, C und D in Teilchenform vorliegen, wobei die mittlere Teilchengröße d_{50} dieser Komponenten 1 bis 100 µm beträgt.

6. Flammschutzmittelkombinationen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Kondensationsgrad des Melaminpolyphosphats 2 bis 100 beträgt.

7. Flammschutzmittelkombinationen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminpolyphosphat eine Zersetzungstemperatur von größer gleich 320 °C aufweist.

8. Flammschutzmittelkombinationen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese anorganisches Phosphonat als weitere Komponente F enthalten.

9. Flammschutzmittelkombinationen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Phosphonat eine Verbindung der Formel (III) ist



(III),

worin Me Fe, TiO_r, Zn oder insbesondere Al ist,
o 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
r = (4 – o) / 2 ist, wobei
die Verbindung der Formel (III) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A bis F, vorliegt.

10. Polymerzusammensetzungen enthaltend thermoplastische und/oder duroplastische Polymere als Komponente G und eine Flammschutzmittelkombination enthaltend die Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die thermoplastischen Polymere amorphe thermoplastische Polymere oder (teil)kristalline thermoplastische Polymere mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C sind.

11. Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Comparative Tracking Index, gemessen nach dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3, von größer gleich 500 Volt aufweisen.

12 Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Bewertung von V0 nach UL-94, insbesondere gemessen an Formteilen von 3,2 mm bis 0,4 mm Dicke, erreichen.

13. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Glow Wire Flammability Index nach IEC-60695-2-12 von größer gleich 960 °C aufweisen, insbesondere gemessen an Formteilen von 0,75 - 3 mm Dicke.

14. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente G ein teilkristallines aliphatisches Polyamid mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C, vorzugsweise von kleiner gleich 280 °C ist.

15. Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente G ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus PA6, PA6.6 und anderen aliphatischen Homo- oder Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen, insbesondere ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 4.6, PA 12 und PA 6.10.

16. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente G ein Polyalkylenterepthalat ist, bevorzugt ein Polyethylenterephthalat oder ein Polybutylenterephthalat.

17. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 1 bis 35 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,01 bis 3 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,001 bis 1 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 1 bis 25 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente E 1 bis 25 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente F 0 bis 10 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente G 25 bis 95 Gew.-%

beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Polymerzusammensetzung beziehen.

18. Polymerzusammensetzungen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 5 bis 20 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 0,05 bis 1,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 0,01 bis 0,6 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 4 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente E 4 bis 10 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente F 1 bis 8 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente G 25 bis 75 Gew.-%,

beträgt.

19. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass diese weitere Additive als Komponente H enthält, wobei die weiteren Additive ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Co-Stabilisatoren für Antioxidantien, Antistatika, Emulgatoren, Nukleierungsmitteln, Weichmachern, Verarbeitungshilfsmitteln, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Verstärkungsstoffe und/oder weiteren Flammschutzmitteln, die sich von Komponenten A, B, C, D, E und F unterscheiden .

20. Polymerzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass diese Glasfasern enthalten.

21. Verwendung der Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 10 bis 20 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/073236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/32(2006.01)i; ***C08K 5/3492***(2006.01)i; ***C08K 5/5313***(2006.01)i; ***C08K 5/5317***(2006.01)i; ***C08K 7/14***(2006.01)i; ***C08L 77/06***(2006.01)i; ***C08L 67/02***(2006.01)i; ***C08L 77/02***(2006.01)i

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1544206 A1 (CLARIANT GMBH) 22 June 2005 (2005-06-22) page 15; example 13; table 2	1-8,10-21 1-21
Y	WO 2012045414 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; KRAUSE WERNER [DE]; BAUER HARALD [DE]; SICKEN M) 12 April 2012 (2012-04-12) page 38; example 12; table 4 page 34 - page 35; table 1	1-21
A	DE 102014001222 A1 (CLARIANT LNTERNAT LTD [CH]) 30 July 2015 (2015-07-30) page 23; example 6; table 1 page 26; example 37; table 4	1-21

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

☑ See patent family 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 application or patent 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
05 October 2018	**16 October 2018**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Wohnhaas, Christian** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/073236

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 1544206 A1	22 June 2005	AT 388155 T	15 March 2008
		CN 1660857 A	31 August 2005
		DE 10359814 A1	28 July 2005
		EP 1544206 A1	22 June 2005
		ES 2301920 T3	01 July 2008
		HK 1080863 A1	01 April 2011
		JP 4870924 B2	08 February 2012
		JP 2005179360 A	07 July 2005
		US 2006074157 A1	06 April 2006
WO 2012045414 A1	12 April 2012	CN 103154110 A	12 June 2013
		DE 102010048025 A1	12 April 2012
		EP 2625220 A1	14 August 2013
		ES 2610188 T3	26 April 2017
		JP 6391180 B2	19 September 2018
		JP 2013538926 A	17 October 2013
		JP 2017025298 A	02 February 2017
		KR 20130132432 A	04 December 2013
		TW 201229219 A	16 July 2012
		US 2013190432 A1	25 July 2013
		WO 2012045414 A1	12 April 2012
DE 102014001222 A1	30 July 2015	CN 105940085 A	14 September 2016
		DE 102014001222 A1	30 July 2015
		EP 3099760 A1	07 December 2016
		JP 2017508832 A	30 March 2017
		KR 20160114160 A	04 October 2016
		US 2016340588 A1	24 November 2016
		WO 2015113740 A1	06 August 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/073236

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K3/32 C08K5/3492 C08K5/5313 C08K5/5317 C08K7/14
C08L77/06 C08L67/02 C08L77/02
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	EP 1 544 206 A1 (CLARIANT GMBH) 22. Juni 2005 (2005-06-22) Seite 15; Beispiel 13; Tabelle 2 -----	1-8, 10-21 1-21
Y	WO 2012/045414 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; KRAUSE WERNER [DE]; BAUER HARALD [DE]; SICKEN M) 12. April 2012 (2012-04-12) Seite 38; Beispiel 12; Tabelle 4 Seite 34 - Seite 35; Tabelle 1 -----	1-21
A	DE 10 2014 001222 A1 (CLARIANT LNTERNAT LTD [CH]) 30. Juli 2015 (2015-07-30) Seite 23; Beispiel 6; Tabelle 1 Seite 26; Beispiel 37; Tabelle 4 -----	1-21

☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
5. Oktober 2018	16/10/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wohnhaas, Christian

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/073236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1544206 A1	22-06-2005	AT 388155 T	15-03-2008
		CN 1660857 A	31-08-2005
		DE 10359814 A1	28-07-2005
		EP 1544206 A1	22-06-2005
		ES 2301920 T3	01-07-2008
		HK 1080863 A1	01-04-2011
		JP 4870924 B2	08-02-2012
		JP 2005179360 A	07-07-2005
		US 2006074157 A1	06-04-2006
WO 2012045414 A1	12-04-2012	CN 103154110 A	12-06-2013
		DE 102010048025 A1	12-04-2012
		EP 2625220 A1	14-08-2013
		ES 2610188 T3	26-04-2017
		JP 6391180 B2	19-09-2018
		JP 2013538926 A	17-10-2013
		JP 2017025298 A	02-02-2017
		KR 20130132432 A	04-12-2013
		TW 201229219 A	16-07-2012
		US 2013190432 A1	25-07-2013
		WO 2012045414 A1	12-04-2012
DE 102014001222 A1	30-07-2015	CN 105940085 A	14-09-2016
		DE 102014001222 A1	30-07-2015
		EP 3099760 A1	07-12-2016
		JP 2017508832 A	30-03-2017
		KR 20160114160 A	04-10-2016
		US 2016340588 A1	24-11-2016
		WO 2015113740 A1	06-08-2015