



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 31 796 T2** 2006.07.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 973 830 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 31 796.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/06736**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 914 505.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/045364**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.04.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/00** (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

833571

07.04.1997

US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**KASOWSKI, Valentine, Robert, West Chester, US;
MARTENS, M., Marvin, Vienna, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **FLAMMHEMMENDE HARZZUSAMMENSETZUNGEN**

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

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

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Harzzusammensetzungen, die eine Kombination von guten physikalischen Eigenschaften und guter Flammwidrigkeit aufweisen.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Kunstharze, zu denen Polyester sowie aliphatische und aromatische Polyamide, wie z. B. Nylon 6,6 und Nylon 6, und deren Copolymere gehören, werden oft für Formteile und Fasern verwendet. Bei vielen Anwendungen, besonders für Formteile, wird bevorzugt, wenn das Harz im Vergleich zum Harz allein eine verbesserte Feuerbeständigkeit aufweist. Dies wird oft durch Zusatz verschiedener Mittel erreicht, welche die Grundfeuerbeständigkeit (d. h. die Flammwidrigkeit) des Harzes verbessern, aber manchmal verschlechtern oder vermindern diese Mittel andere physikalische Eigenschaften des Harzes. Da Harze weit verbreitet eingesetzt werden, sucht man ständig nach Zusammensetzungen mit verbesserter Feuerbeständigkeit, die aber trotzdem die wünschenswerten physikalischen Eigenschaften des Harzes bewahren.

[0003] DE-A-2 150 484 und DE-A-2 130 793 und A. E. Lipska, Comb. Inst. Arizona State Univ., West. State Sect. Combust. Inst. WSCI, 1973, berichten, daß bestimmte Wolframverbindungen auf unterschiedliche Weise eingesetzt werden können, um die Feuerbeständigkeit von Polyamiden zu verbessern. Die nachstehend beschriebenen Kombinationen von Agenzien werden in diesen Dokumenten nicht offenbart.

[0004] US-A-4 298 518 offenbart Zusammensetzungen, die Polyamide und Melamincyanurat enthalten, denen gute Feuerbeständigkeit nachgesagt wird.

[0005] US-A-3 458 470 offenbart Zusammensetzungen, die Polyamide und verschiedene Wolfram- oder Molybdänverbindungen enthalten, einschließlich Kiesel- und Phosphorwolframsäure. Diesen Zusammensetzungen wird eine gute Verfärbungsbeständigkeit und Lichtbeständigkeit nachgesagt.

[0006] DE-A-4 436 281 offenbart glasverstärkte Polyamid-Zusammensetzungen, die durch Zusatz von Melaminpolyphosphat flammwidrig gemacht werden.

[0007] Melaminphosphat kann Kunstharzen zugesetzt werden, um die Flammwidrigkeit der Harze zu verbessern, aber wenn Melaminphosphat auf normale technische Polymerverarbeitungstemperaturen erhitzt wird, gibt es so viel Wasser ab, daß das entstehende Gemisch aus dem Harz und dem Melaminphosphat sehr schlechte physikalische Eigenschaften aufweist.

[0008] Was benötigt wird, sind daher flammwidrige Harzzusammensetzungen, welche die Probleme und Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft Flammschutzmittel für Polyester- und Polyamid-Zusammensetzungen, wobei die Polyamide synthetische aliphatische Polyamide und synthetische aliphatisch-aromatische Polyamid-Copolymere und Gemische davon sind, und betrifft konkret Zusammensetzungen, die aufweisen: (1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polyesters oder eines synthetischen aliphatischen Polyamids oder eines Gemischs davon; (2) 15 bis 40 Gew.-% Glas- oder Mineral-Verstärkungsmittel; und (3) ein Flammschutzmittel aus (a) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpolyphosphat und 0,1 bis 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators; (b) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpolyphosphat, 0,1 bis 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und 0,1 bis 10 Gew.-% eines Kohlebildners, wobei alle Angaben in Gew.-% nur auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) bezogen sind.

[0010] Diese Zusammensetzungen weisen gute Feuerbeständigkeit auf und sind als Preßharze verwendbar. Diese Zusammensetzungen können auch andere, dem Fachmann gewöhnlich bekannte Füllstoffe und Zusatzstoffe enthalten.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0011] Die hierin beschriebene Zusammensetzung ist eine Harzzusammensetzung, die sowohl gute physikalische Eigenschaften als auch gute Flammwidrigkeit aufweist. Die Zusammensetzung weist drei Komponenten

auf (1) ein Polyester oder bestimmte Polyamide oder ein Gemisch davon; (2) ein Glas- oder Mineralverstärkungsmittel; und (3) ein Flammenschutzmittel, das eine Melaminpolyphosphatverbindung und entweder einen Verkohlungskatalysator oder einen Verkohlungskatalysator und einen Kohlebildner enthält.

[0012] Die erste Komponente besteht aus einem Polyester oder bestimmten Polyamiden oder einem Gemisch daraus, das in einem Anteil von 30 bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

[0013] Der Begriff "Polyester", wie er hier gebraucht wird, schließt Polymere mit einer Eigenviskosität von mindestens 0,3 ein, die im allgemeinen lineare gesättigte Kondensationsprodukte von Glycolen und Dicarbonsäuren oder reaktive Derivate davon sind. Vorzugsweise weisen sie Kondensationsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und mindestens ein Glycol auf, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol und aliphatischen Glycolen mit der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ besteht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist. Bis zu 50 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden, und/oder bis zu 20 Mol-% können durch eine aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden.

[0014] Die gebräuchlichsten Polyesterzusammensetzungen basieren auf Polyethylenterephthalat-Homopolymeren, Polybutylenterephthalat-Homopolymeren, Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Copolymeren, Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Gemischen und Gemischen daraus, obwohl auch andere Polyester allein, in Kombination miteinander oder in Kombination mit den oben aufgeführten Polyestern verwendet werden können.

[0015] Der Begriff "synthetisches Polyamid", wie er hierin gebraucht wird, schließt ein synthetisches Polymer ein, das keine Naturfasern wie z. B. Wolle oder Seide enthält. Mit einem "aliphatischen Polyamid" ist ein Polymer gemeint, das Struktureinheiten aufweist, die Amidgruppen in der Hauptkette enthalten und in denen zumindest einige, vorzugsweise mindestens 50 Mol-%, dieser Amidgruppen (über die Stickstoffatome und/oder die Carbonyl-Kohlenstoffatome der Amidgruppen) an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugte Polyamide sind unter anderem Nylon-6,6, Nylon-6, Nylon-6,12 und Copolymere von Nylon-6,6 und Nylon-6. Nylon-6,6 und Nylon-6 und Copolymere davon werden besonders bevorzugt, und Nylon-6,6 wird stärker bevorzugt.

[0016] Mit "aliphatisch-aromatische Polyamid-Copolymere" ist ein Polymer mit Struktureinheiten gemeint, die Amidgruppen in der Hauptkette enthalten und in denen zumindest einige dieser Amidgruppen (über die Stickstoffatome und/oder die Carbonyl-Kohlenstoffatome der Amidgruppen) an aromatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugte "aliphatisch-aromatische Polyamid-Copolymere" sind unter anderem Nylon 6T/6I (Polyhexamethylenterephthalamid/Polyhexamethylenisophthalamid-Copolymer), 6T/6,6 (Polyhexamethylenterephthalamid/Polyhexamethylenadipamid-Copolymer), 6T/6,10 (Polyhexamethylenterephthalamid/Polyhexamethylendecandiamid-Copolymer), 6T/6,12 (Polyhexamethylenterephthalamid/Polyhexamethylendodecandiamid-Copolymer) usw.

[0017] Die zweite erfindungsgemäße Komponente ist ein Verstärkungsmittel, wie z. B. ein Glas- oder Mineral-Verstärkungsmittel, das Glas-, Kohle-, Glimmer- und/oder Aramidfasern einschließen kann. Das Verstärkungsmittel, das in einem Anteil von 15 bis 40 Gew.-% enthalten ist, ist beim Erzielen der gewünschten Kombination sowohl von guten physikalischen Eigenschaften als auch von verbesserter Feuerbeständigkeit in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wichtig.

[0018] Die dritte erfindungsgemäße Komponente ist ein Flammenschutzmittel, das eine Melaminpolyphosphat-Verbindung und entweder einen Verkohlungskatalysator oder einen Verkohlungskatalysator und einen Kohlebildner enthält. Die Melaminpolyphosphat-Verbindung ist mit einem Verkohlungskatalysator oder mit einem Verkohlungskatalysator und einem Kohlebildner dotiert.

[0019] Die Melaminpolyphosphatverbindung ist das Melaminsalz von Polyphosphorsäure. Die Polymerkette von Polyphosphorsäure ist idealerweise $(\text{HMPO}_3)_n$, wobei n größer als 2 ist und M für Melamin steht. Melaminpyrophosphat ist als $\text{H}_4\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ definiert, wobei M für Melamin steht. Das polymere Natriumsalz ist $(\text{NaPO}_3)_n$. Erforderlich ist nur, daß die mittlere Kettenlänge größer als 2 ist; normalerweise entstehen bestimmte Pyro- und Mono-Phasen bei der Synthese von Melaminpolyphosphat.

[0020] Die flammwidrige Komponente enthält typischerweise 15 bis 30 Gew.-% der Melaminpolyphosphatverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wenn weniger als 15 Gew.-% der Melamin-

polyphosphatverbindung vorhanden sind, ist die Zusammensetzung gemäß UL94 als Flammenschutzmittel nicht wirksam. Bei einem weniger strengen Flammenschutzmitteltest als UL94 können jedoch niedrigere Anteile des Flammenschutzmittels wirksam sein, wie z. B. beim Glühdrahttest gemäß dem Internationalen Standard IEC 695-2-1/0 1994. Für synthetische Polyamide beträgt in der Praxis der obere Anteil der Melaminpolyphosphat-Komponente 30 Gew.-%, da es zwar möglich ist, größere Anteile als 30 Gew.-% einer Melaminpolyphosphat-Verbindung zu verwenden, solche Anteile aber wegen der hohen Kosten der Verwendung eines solchen Anteils der Melaminpolyphosphat-Verbindung nicht für zweckmäßig gehalten werden. Es können jedoch sogar höhere Anteile des Melaminpolyphosphats eingesetzt werden, besonders wenn ein Polyester verwendet wird.

[0021] Der bevorzugte Anteil des Flammenschutzmittels, der bei aliphatischen Polyamiden eingesetzt wird, beträgt 25–30%.

[0022] Ein Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, der Teil des Flammenschutzmittels ist, ist ein Verkohlungskatalysator. Wenn Melaminpolyphosphat als die Melaminverbindung eingesetzt wird, dann wird durch die Gegenwart des Verkohlungskatalysators der benötigte Anteil des Melaminpolyphosphats vermindert, wie weiter unten diskutiert wird.

[0023] Der Begriff "Verkohlungskatalysator", wie er hier gebraucht wird, schließt ein Metallsalz einer Wolframsäure oder einer komplexen Oxidsäure von Wolfram und einem Nichtmetall, ein Zinnoxidsalz, wie z. B. Natriumzinnoxid, und/oder Ammoniumsulfamat ein. Bevorzugte Metallsalze sind unter anderem Alkalimetallsalze einer Wolframsäure, wobei Natriumwolframat besonders bevorzugt wird. Mit einer komplexen Oxidsäure von Wolfram und einem Nichtmetall ist eine komplexe Oxidsäure gemeint, die durch ein Nichtmetall, wie z. B. Phosphor oder Silicium, und Wolfram gebildet wird. Bevorzugte komplexe Oxidsäuren sind unter anderem Kieselwolframsäure und Phosphorwolframsäure, wobei Kieselwolframsäure besonders bevorzugt wird. Der Verkohlungskondensator ist als Teil der flammwidrigen Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Ein bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0024] Ein wahlfreier Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, der Teil des Flammenschutzmittels ist, ist ein Kohlebildner, wie z. B. ein mehrwertiger Alkohol. Weitere Beispiele sind unter anderem Novolac, Vinylalkohole und Stärken. Bei der vorliegenden Erfindung werden Pentaerythritol und Dipentaerythritol als mehrwertiger Alkohol bevorzugt. Wenn der Kohlebildner in der Zusammensetzung enthalten ist, dann ist er in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Ein bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0025] Weitere wahlfreie Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die Teil des Flammenschutzmittels sind, sind Melamincyanurat, Melamin und Zinkborat.

[0026] Mit "Melaminverbindung, die mit einem Verkohlungskondensator dotiert ist", ist eine Melaminphosphatverbindung gemeint, wie z. B. Melaminpyrophosphat, die so hergestellt ist, daß der Verkohlungskondensator an das Melaminpolyphosphat gebunden ist. Die mit einem Verkohlungskondensator dotierte Melaminverbindung kann hergestellt werden, indem eine wäßrige Lösung von Melamin, eine wäßrige Lösung von Kieselwolframsäure oder Phosphorwolframsäure und eine wäßrige Lösung einer phosphorigen Säure, wie z. B. einer Polyphosphorsäure, hergestellt werden. Die Wolframsäurelösung wird der phosphorigen Säurelösung zugesetzt, und dann wird das Gemisch der Melaminlösung zugesetzt, wobei Melaminpyrophosphat gebildet wird. Die entstehende Lösung wird vakuumgetrocknet, um die dotierte Melaminpolyphosphatverbindung zu erzeugen. Das Molverhältnis des Melamins zur phosphorigen Säure in der Lösung sollte 2:1 zu 1:2 betragen. Die Molzahl des Verkohlungskatalysators sollte 0,01 bis 0,5 Mol pro Mol Melaminpolyphosphatverbindung betragen, und vorzugsweise 0,1 Mol pro Mol Melaminverbindung. Bei der Herstellung der dotierten Melaminverbindung werden unter Umständen nicht 100% Melaminpolyphosphat gebildet, so daß zwar die dotierte Melaminverbindung hauptsächlich Melaminpolyphosphat enthält, aber auch Melaminphosphat und/oder Melaminpyrophosphat enthalten kann.

[0027] Die mit einem Verkohlungskatalysator dotierte Melaminverbindung kann auch hergestellt werden, indem Melamin und Kieselwolframsäure oder Phosphorwolframsäure in einem Molverhältnis von 1 bis 24 Mol Melamin pro Mol der Wolframverbindung in einem wäßrigen Medium in Kontakt gebracht werden, um "Melaminsalze" der Wolframsäuren herzustellen. Das Inkontaktbringen erfolgt vorzugsweise bei 50°C bis 100°C. Es besteht die Ansicht, daß das Melamin mit der verwendeten Wolframverbindung nicht nur Salze bildet, sondern auch das entstehende Salz solvatisiert, auf sehr ähnliche Weise, wie Wasser Hydrate bildet. Cyanwsäure kann auch anwesend sein, so daß das Melamin ein "gemischtes Salz" mit Cyanwsäure und der Kiesel- oder Phos-

phorwolframsäure bildet.

[0028] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen weisen im Vergleich zu dem Harz allein eine verbesserte Feuerbeständigkeit auf und sind besonders gut als Preßharze zur Herstellung von Teilen verwendbar, wie z. B. von elektrischen und elektronischen Teilchen wie etwa Spulen, Spulenkörpern, Steckverbindern, Befestigungsmitteln, sowie für Teile in Anlagen, wie z. B. Stromunterbrecher. Diese Zusammensetzungen behalten auch die guten physikalischen Eigenschaften der Harze bei, d. h. wünschenswerte mechanische Eigenschaften, besonders Zähigkeit. Die Zähigkeit kann grob als proportional zu dem Produkt aus Zugfestigkeit und Dehnung abgeschätzt werden, d. h. je höher einer oder beide von diesen Werten sind, desto zäher ist das Polymer. Vorzugsweise ist die Zusammensetzung genügend feuerbeständig, so daß sie im Test gemäß Underwriters Laboratory eine Bewertung V0 bei einer Dicke von 0,16 cm (1/16 Zoll) erhält.

[0029] Bekannt ist, daß niedrigere Konzentrationen der hierin offenbarten Flammenschutzmittel mit Erfolg zur Herstellung von Zusammensetzungen eingesetzt werden können, die weniger anspruchsvolle Flammenschutzmitteltests als den Test UL-94 von Underwriters Laboratory bestehen. Zum Beispiele können niedrigere Anteile der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel in Kombination mit einem Harz und einem Verstärkungsmittel verwendet werden und immer noch den Glühdrahttest unter weniger anspruchsvollen Bedingungen bestehen, konkret bei niedrigeren Temperaturen als 960°C und/oder bei größeren Dicken als 1,5 mm.

[0030] Bevorzugt wird außerdem, daß die Melaminphosphatverbindung, das Verstärkungsmittel und das Flammenschutzmittel, wie z. B. der Verkohlungskatalysator, relativ gut in dem Harz dispergiert sind. Ein bevorzugter Dispersionsgrad kann erreicht werden, indem die Zusammensetzung in einem von einer Reihe unterschiedlicher Anlagentypen erzeugt wird, die gewöhnlich zum Dispergieren von Materialien in Polymeren eingesetzt werden. Zum Beispiel kann ein Doppelschneckenextruder mit geeigneten Mischschneckenabschnitten verwendet werden, um die Bestandteile in der Schmelze befriedigend zu vermischen. Außerdem besteht die Ansicht, daß die Dispersion des Verkohlungskatalysators in dem Polymer unterstützt wird, indem man mit einer Wolframverbindung mit relativ kleinen Teilchengrößen beginnt.

[0031] Außerdem ist festgestellt worden, daß die Dehnung von Formstäben, die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt werden, unerwarteterweise durch Zusatz eines Kompatibilisators, wie z. B. einer Silanverbindung, zur Zusammensetzung erhöht werden kann. Ein Beispiel einer akzeptierbaren Silanverbindung ist Triethoxy(3-aminopropyl)silan, das unter der Handelsbezeichnung A1100 von Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, vertrieben wird. Die Silanverbindung kann der Zusammensetzung nach irgendeinem herkömmlichen Verfahren zugesetzt werden. Ein bevorzugtes Verfahren ist, daß das Silan zunächst auf die Melaminpolyphosphatverbindung aufgetragen wird, bevor die Melaminpolyphosphatverbindung den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zugesetzt wird. Alternativ kann das Silan dem Harz und/oder dem Verstärkungsmittel zugesetzt werden, das dann mit der Melaminpolyphosphatverbindung vermischt wird.

[0032] Die Silanverbindung kann in irgendeinem Anteil bis zu 0,4 Gew.-% anwesend sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, des Verstärkungsmittels, des Flammenschutzmittels und der Silanverbindung allein. Ein bevorzugter Bereich ist 0,01 bis 0,4 Gew.-%, und ein stärker bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Zusammensetzung ein Fließfähigkeitsverbesserer zugesetzt werden, um die Fließfähigkeit zu verbessern. Ein Beispiel eines akzeptierbaren Fließfähigkeitsverbesserers ist Dodecandisäure (DDDA), beziehbar von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware. Wenn ein Fließfähigkeitsverbesserer mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt wird, dann wird der Fließfähigkeitsverbesserer vorzugsweise in einem Anteil von 0,25 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, des Verstärkungsmittels, des Flammenschutzmittels und, falls vorhanden, der Silanverbindung.

BEISPIELE

[0034] In den Beispielen und den unten dargestellten Tabellen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

STA	– Kieselwolframsäure
NYADG	– Wollastonit
PBT	– Polybutylenterephthalat
PET	– Polyethylenterephthalat
MPOP	– Melaminpolyphosphat
VALOX 307	– PBT, hergestellt von GE, (Schenectady, NY)
HTN	– Hochtemperatur-Nylon 501 von DUPONT, (Wilmington, DE).

[0035] Wenn nicht anders angegeben, wurde in den Beispielen das folgende Verfahren angewandt. Das in den Beispielen verwendete Harz bestand sowohl aus Harzpellets als auch aus gemahlenem Harz, und dann wurden das Harz, ein Verstärkungsmittel, eine Melaminpolyphosphatverbindung, ein Verkohlungskatalysator oder ein Verkohlungskatalysator und ein Kohlebildner gründlich miteinander vermischt, was gewöhnlich 30 Minuten dauerte. In den Beispielen, wo eine dotierte Melaminverbindung verwendet wurde, wurde die dotierte Melaminverbindung hergestellt, wie in dem Beispiel angegeben, und wurde dann gründlich mit dem Harz und dem Verstärkungsmittel vermischt.

[0036] Das Harzgemisch wurde dann unter normalen Bedingungen getrocknet und anschließend auf einem 28 mm- oder 30 mm-Doppelschneckenextruder von Werner & Pfleiderer extrudiert, unter Verwendung einer Schneckenkonstruktion mit einer Schneckenkrümmung im mittleren Bereich, bei einer Schmelztemperatur von 270–300°C und mit Geschwindigkeiten von 11,3–15,9 kg pro Stunde. Stäbe von 0,16 cm (1/16 Zoll) wurden auf einer 0,043 kg-(1,5 Unzen-)Formmaschine geformt. Für die Harzmischungen wurden normale Formbedingungen angewandt.

[0037] Diese Harzmischungen wurden dann unter Verwendung typischer Spritzgießmaschinen zu Stäben geformt, die von Maschinen in Laborgröße bis zu großtechnischen Maschinen reichten. Die Temperaturen der Schmelze betrugen typischerweise 280–300°C, und die Werkzeugtemperaturen betrugen typischerweise 45–100°C. Die Formstäbe wurden dann im UL-94-Test bei 0,16 cm Dicke, falls nicht anders angegeben, auf Entflammbarkeit geprüft.

BEISPIELE: NYLON 6,6-HARZ

[0038] In den nachstehenden Beispielen wurde Zytel 101®-Nylon 6,6-Harz, vertrieben von DuPont, verwendet. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Verstärkung ist entweder Glas (PPG 3540) oder NY-ADG.

[0039] Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungen der folgenden Beispiele 1–4 mit Verwendung von aliphatischem Polyamid.

BEISPIEL 1: MPOP/VERKOHLUNGSKATALYSATOR

[0040] Ein Formstab wurde mit Melaminpolyphosphat hergestellt, das mit einem Verkohlungskatalysator dotiert war. 385 g Melamin und 423 g Polyphosphorsäure wurden in 2500 g Methanol gelöst. 15 g STA wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde über Nacht gerührt. Es wurde gefiltert und in einem Vakuumofen bei 90°C getrocknet. Für die Zusammensetzung wurde die Leistungsbewertung UL94V0 ermittelt.

BEISPIEL 2: MPOP

[0041] Ein Formstab wurde mit Melaminpolyphosphat hergestellt, das mit einem Verkohlungskatalysator dotiert war. Die Herstellung von Melaminpolyphosphat erfolgte, indem zunächst 246 l (65 Gallonen) heißes Wasser in einen großen Tank gefüllt wurden. Als nächstes wurden 4600 g HCL (Konzentration 37%) zugesetzt, dann 5,87 kg (12,95 lb) Melamin und 5,33 kg (11,75 lb) Natriumpolyphosphat (Hexaphos® von FMC, Philadelphia, PA). Das Gemisch wurde 3 Stunden unter Rühren erhitzt. Dann wurde NaCl durch Waschen ausgefiltert. Das Produkt wurden in einem Vakuumofen getrocknet. Die Zusammensetzung hatte eine Bewertung von UL94V0.

BEISPIEL 3 MPOP

[0042] Ein Formstab wurde mit Melaminpolyphosphat (aus Beispiel 2) hergestellt. Das Melaminpolyphosphat wurde 30 Minuten auf 270°C erhitzt. Die Bewertung der Zusammensetzung war "V0".

BEISPIEL 4: MPOP

[0043] Ein Formstab wurde mit Melaminpolyphosphat (aus Beispiel 2) hergestellt. Das Melaminpolyphosphat wurde 30 Minuten auf 270°C erhitzt. Die Bewertung der Zusammensetzung war "V0".

TABELLE 1 – BEISPIELE 1–4

Beispiel Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)					
	Nylon 6,6- Pellets	Nylon 6,6- Pulver	Flamm- schutzmittel, Typ	Flamm- schutzmittel, Anteil	Füllstoff, Typ	Füllstoff, Anteil
1	20	30	MPOP/STA	25	Glas	25
2	20	30	MPOP	25	Glas	25
3	20	30	MPOP	25	Glas	25
4	20	30	MPOP	25	NYADG	25

BEISPIEL 5: POLYESTER

[0044] Ein Formstab wurde unter Verwendung von Rynite® 3934-Polyesterharz und des Melaminpolyphosphats aus Beispiel 2 hergestellt. Die Anteile waren 20% PET-Pellets; 30% PET-Pulver, 25% MPOP und 25% Glas. Die Zusammensetzung hatte eine Bewertung von UL94V0.

BEISPIEL 6: POLYBUTYLENTEREPHTHALAT (PBT)

[0045] Ein Formstab wurde mit MPOP (aus Beispiel 2) hergestellt. Die Zusammensetzung bestand aus 20% PBT-Pellets (GE VALOX); 25% PBT-Pulver (GE VALOX), 30% MPOP und 25% Glas (PPG 3563). Sie hatte eine Bewertung von UL94V0.

BEISPIEL 7: PBT

[0046] Ein Formstab wurde mit MPOP (aus Beispiel 2) hergestellt. Die Zusammensetzung war die gleiche wie in Beispiel 6, außer daß das MPOP 30 Minuten auf 270°C erhitzt wurde. Sie hatte eine Bewertung von UL94V0.

BEISPIEL 8: HOCHTEMPERATURNYLON (HTN)

[0047] Ein Formstab wurde mit Melaminpolyphosphat (aus Beispiel 2) hergestellt. Die Zusammensetzung bestand aus 25% HTN 501-Pellets; 25% HTN 501-Pulver, 25% MPOP und 25% Glas (PPG 3540). Sie hatte eine Bewertung von UL94V0.

[0048] Zusätzlich zu den oben diskutierten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Zusatzstoffe enthalten, die gewöhnlich bei Kunstharzen eingesetzt werden, wie z. B. Färbemittel, Formtrennmittel, Antioxidationsmittel, Zähigkeitsverbesserer, Keimbildner, Ultraviolett- und Hitzestabilisatoren und dergleichen. Ein Beispiel eines gebräuchlichen Füllstoffs ist Magnesiumhydroxid.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die aufweist:

- (1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polymers, das aus der Klasse ausgewählt ist, die aus Polyestern, synthetischen aliphatischen Polyamiden und synthetischen aliphatisch-aromatischen Polyamid-Copolymeren oder einem Gemisch daraus besteht;
- (2) 15 bis 40 Gew.-% eines Verstärkungsmittels; und
- (3) ein Flammschutzmittel, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus
 - (a) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpolyphosphat plus 0,1 bis 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators;
 - (b) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpolyphosphat, 0,1 bis 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und 0,1 bis 10

Gew.-% eines Kohlebildners besteht, wobei alle Angaben in Gewichtsprozent ausschließlich auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) bezogen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Verkohlungskatalysator Phosphorwolframsäure, Siliciumwolframsäure oder ein Alkalimetallsalz von Wolframsäure ist.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–2, wobei der Kohlebildner ein mehrwertiger Alkohol ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei der mehrwertige Alkohol Pentaerythritol ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das aliphatische Polyamid Nylon-6,6, Nylon-6, Copolymere oder Gemische daraus aufweist und der Anteil des Flammenschutzmittels 25 – 30% beträgt.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–5, wobei der Polyester Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Copolymere oder Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Gemische aufweist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, wobei das Verstärkungsmittel Glas, Kohlenstoff, Glimmer, Aramidfasern oder Gemische daraus aufweist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ein Gemisch aus 60 Gew.-% oder mehr eines Polyesters und bis zu 40 Gew.-% eines synthetischen aliphatischen Polyamids aufweist.

9. Formkörper, der aus der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen