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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2014 (23.10.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/170148 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 5/5313* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/056890

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. April 2014 (07.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13163730.8 15. April 2013 (15.04.2013) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **ROTH, Michael**; Falltorweg 5, 64686 Lautertal (DE). **USKE, Klaus**; Hausener Weg 8a, 67098 Bad Dürkheim (DE). **MINGES, Christoph**; Am Schäwer 18, 76835 Burrweiler (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (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, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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)*

(54) Title: GLOW WIRE RESISTANT POLYAMIDES

(54) Bezeichnung : GLÜHDRAHTBESTÄNDIGE POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to the use of thermoplastic moulding materials, comprising A) 10 to 97 wt% of a thermoplastic polyamide, B) 1 to 10 wt% of red phosphorous, C) 0.15 to 6 wt% of a dialkyl-phosphine acid salt, wherein the ratio of B) to C) equals 6:1 to 6:4, D) 1 to 10 wt% of an ethylene copolymer as impact modifier, comprising as component D) a copolymer of D 1) 40 to 98 wt% ethylene D2) 2 to 40 wt% of a (meth)acrylate having 1 to 18 C atoms, and/or D3) 0 to 20 wt% of a functional monomer selected from the group of ethylenic unsaturated mono or dicarboxylic acids or carboxylic acid anhydrides or epoxy groups or mixtures thereof, or an ethylene (meth)acrylic acid copolymer, which is neutralized up to 72% by zinc, E) 0 to 5 wt% talc having an average particle size (d50 value) of less than 7.5 µm, F) 0 to 60 wt% of additional additives, wherein the total of the weight percentages of the components A) to F) equals 100%, for producing flame-retardant, glow wire resistant moulded articles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend A) 10 bis97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamides, B) 1 bis10 Gew.-% roter Phosphor, C) 0,15 bis 6 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes, wobei das Verhältnis von B) zu C) 6 : 1 bis 6 : 4 beträgt, D) 1 bis 10 Gew.-% eines Ethylencopolymerisates als Schlagzähmodifier, enthaltend als Komponente D) ein Copolymerisat aus D_1) 40 bis 98 Gew.-% Ethylen D_2) 2 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder/und D_3) 0 bis 20 Gew.-% funktioneller Monomerer, ausgewählt aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono-oder Dicarbonsäuren oder der Carbonsäureanhydride oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen, oder ein Ethylen-(Meth)acrylsäure Copolymer, welches bis zu 72 % mit Zink neutralisiert ist, E) 0 bis 5 Gew.-% Talkum mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}-Wert) kleiner 7,5 µm, F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt, zur Herstellung von flammgeschützten, glühdrahtbeständigen Formkörpern.

WO 2014/170148 A1

Glühdrahtbeständige Polyamide

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamides
B) 1 bis 10 Gew.-% roter Phosphor,
C) 0,15 bis 6 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes, wobei das Verhältnis von B) zu C) 6 : 1 bis 6 : 4 beträgt,
D) 1 bis 10 Gew.-% eines Ethylencopolymerisates als Schlagzähmodifier, enthaltend als Komponente D) ein Copolymerisat aus
D_1) 40 bis 98 Gew.-% Ethylen
D_2) 2 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder/und
D_3) 0 bis 20 Gew.-% funktioneller Monomerer, ausgewählt aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren
oder der Carbonsäureanhydride oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen, oder
ein Ethylen-(Meth)acrylsäure Copolymer, welches bis zu 72 % mit Zink neutralisiert ist,
E) 0 bis 5 Gew.-% Talkum mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}-Wert) kleiner 7,5 µm,
F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt, zur Herstellung von flammgeschützten, glühdrahtbeständigen Formkörpern.

Roter Phosphor ist als äußerst wirksames Flammschutzmittel speziell für glasfaserverstärkte Polyamide und eine Reihe weiterer Kunststoffe seit langer Zeit bekannt. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es jedoch notwendig, Kunststoff-Formmassen nicht nur eine hohe Flammwidrigkeit zu verleihen. Vielmehr erlangt gerade bei anspruchsvollen Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich die Abstimmung von Materialeigenschaften hin zu einem ausgewogenen Produktprofil, bestehend aus hohen Flammwidrigkeiten, bei gleichzeitig sehr guten mechanischen und elektrischen Kennwerten einen immer höheren Stellenwert.

Gerade bei dünnwandig ausgelegten Bauteilen, die. Z.B. mit stark beanspruchten Schnappverbindungen ausgestattet sind, kommt es darauf an, dass die eingesetzten Materialien, insbesondere über gute Dehnungswerte, aber auch über eine hohe Belastbarkeit bezüglich ihrer Zähigkeit verfügen.

Halogenfrei flammgeschützte, glasfaserverstärkte Polyamid-Compounds besitzen im Vergleich zu ähnlichen Zusammensetzungen ohne Flammschutz generell reduzierte mechanische Eigenschaften, speziell in Bezug auf Bruchdehnung und Schlagzähigkeit. Der Zusatz von Schlagzähmodifiern auf Basis von Olefin-(co)Polymeren führt jedoch in vielen Fällen zu stark reduzierten Flammschutzeigenschaften.

Die gemäß Stand der Technik (EP-A 174 17 54) vorgeschlagenen Verhältnisse von Phosphinat zu Phosphor ergeben bei Zusatz von Schlagzähmodifiern einen ungenügenden Flammschutz, insbesondere der Glühdrahttest analog DIN EN 60695-2-12 wird nicht mehr bestanden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, halogenfrei flammgeschützte Polyamide zur Verfügung zu stellen, die schlagzähmodifiziert sind und gleichzeitig einen guten Brandschutz, insbesondere Glühdrahtbeständigkeit, aufweisen. Demgemäß wurden die eingangs definierte Verwendung gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen 10 bis 97, vorzugsweise 20 bis 96 und insbesondere 30 bis 87 Gew.-% mindestens eines Polyamides.

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin (z.B. Ultramid® X17 der BASF SE, ein 1:1 molares Verhältnis von MXDA mit Adipinsäure), Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 2,2-Di- (4-aminophenyl)-propan, 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan oder 1,5-Diamino-2-methylpentan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam–Einheiten (z.B. Ultramid® C31 der BASF SE). Weiterhin geeignete Polyamide sind erhältlich aus ω-Aminoalkylnitrilen wie beispielsweise Aminocapronitril (PA 6) und Adipodinitril mit Hexamethylendiamin (PA 66) durch sog. Direktpolymerisation in

Anwesenheit von Wasser, wie beispielsweise in der DE-A 10313681, EP-A 1198491 und EP 922065 beschrieben.

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid 4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyamid 66 mit anderen Polyamiden, insbesondere Copolyamide 6/66.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP–A 299 444). Weitere hochtemperaturbeständige Polyamide sind aus der EP-A 19 94 075 bekannt (PA 6T/6I/MXD6).

Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die genannten, sowie weitere Polyamide A) im Sinne der Erfindung und die enthaltenen Monomeren.

AB-Polymere:	
PA 4	Pyrrolidon
PA 6	ε-Caprolactam
PA 7	Ethanolactam
PA 8	Capryllactam
PA 9	9-Aminopelargonsäure
PA 11	11-Aminoundecansäure
PA 12	Laurinlactam
AA/BB-Polymere	
PA 46	Tetramethylendiamin, Adipinsäure
PA 66	Hexamethylendiamin, Adipinsäure
PA 69	Hexamethylendiamin, Azelainsäure
PA 610	Hexamethylendiamin, Sebacinsäure
PA 612	Hexamethylendiamin, Decandicarbonsäure
PA 613	Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure
PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure

PA 6T	Hexamethylendiamin, Terephthalsäure
PA 9T	1,9-nonanediamin, Terephthalsäure
PA MXD6	m-Xylylendiamin, Adipinsäure
PA 6I	Hexamethylendiamin, Isophthalsäure
PA 6-3-T	Trimethylhexamethylendiamin, Terephthalsäure
PA 6/6T	(siehe PA 6 und PA 6T)
PA 6/66	(siehe PA 6 und PA 66)
PA 6/12	(siehe PA 6 und PA 12)
PA 66/6/610	(siehe PA 66, PA 6 und PA 610)
PA 6I/6T	(siehe PA 6I und PA 6T)
PA PACM 12	Diaminodicyclohexylmethan, Laurinlactam
PA 6I/6T/PACM	wie PA 6I/6T + Diaminodicyclohexylmethan
PA 12/MACMI	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Isophthalsäure
PA 12/MACMT	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
PA PDA-T	Phenylendiamin, Terephthalsäure

Erfindungsgemäßes Flammschutzmittel B) ist elementarer roter Phosphor, insbesondere in Kombination mit glasfaserverstärkten Formmassen, der in unbehandelter Form eingesetzt werden kann.

Besonders eignen sich jedoch Zubereitungen, in denen der Phosphor oberflächlich mit niedermolekularen flüssigen Substanzen wie Silikonöl, Paraffinöl oder Estern der Phthalsäure (insbesondere Dioctylphthalat, s. EP 176 836) oder Adipinsäure oder mit polymeren oder oligomeren Verbindungen, z.B. mit Phenolharzen oder Aminoplasten sowie Polyurethanen beschichtet sind (s. EP-A 384 232, DE-A 196 48 503). Derartige sogenannte Phlegmatisierungsmittel sind in der Regel in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B) enthalten.

Außerdem sind Konzentrate von rotem Phosphor, z.B. in einem Polyamid oder Elastomeren als Flammschutzmittel geeignet. Insbesondere eignen sich Polyolefinhomo- und –copolymere als Konzentratpolymere.

Bevorzugte Konzentratzusammensetzungen sind:

- B_1) 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 70 Gew.-% eines Polyamids A) oder Elastomeren D),
- B_2) 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-% roter Phosphor.

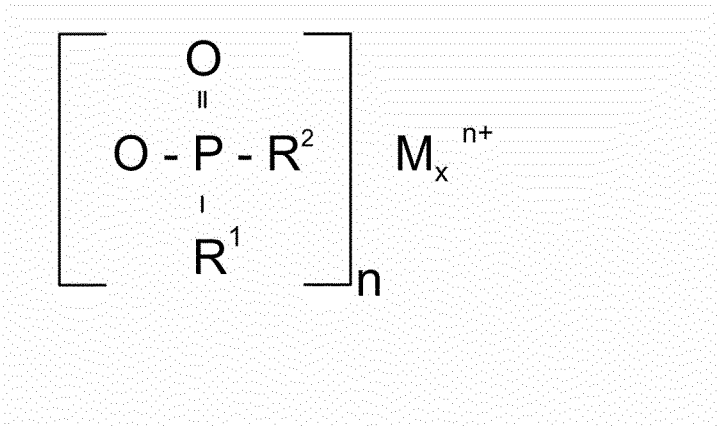
Das eingesetzte Polyamid für den Batch kann verschieden von A) sein oder bevorzugt gleich A) sein, damit Unverträglichkeiten oder Schmelzpunktdifferenzen keine negative Auswirkung auf die Formmasse aufweisen.

Die mittlere Teilchengröße (d_{50}) der in den Formmassen verteilten Phosphorpartikel liegt bevorzugt im Bereich von 0,0001 bis 0,5 mm; insbesondere von 0,001 bis 0,2 mm.

Der Gehalt der Komponente B) in den erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen beträgt 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 8 und insbesondere 4 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) bis F).
Wesentlich ist hierbei, dass das Verhältnis der Komponente B) zu C) 6 : 1 bis 6 : 4, vorzugsweise 6 : 1,5 bis 6 : 2,5 beträgt.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen 0,15 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes.

Bevorzugt ist die Komponente C) aufgebaut aus



wobei R^1, R^2 unabhängig voneinander
Methyl-, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,
M = Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Fe, Li, Na, K oder eine protonierte Stickstoffbase
x = 1 bis 4
n = 1 bis 4

bedeuten.

Besonders bevorzugt ist R^1, R^2, Methyl, Ethyl und M = Al oder Zn, wobei Al- oder Zn-diethylphosphinat besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung der Phosphinate erfolgt vorzugsweise durch Ausfällen der entsprechenden Metallsalze aus wässrigen Lösungen. Die Phosphinate können jedoch auch in Gegenwart eines geeigneten anorganischen Metalloxids oder –sulfids als Trägermaterials (Weißpigmente, wie z.B. TiO_2, SnO_2, ZnO, ZnS, SiO_2) gefällt werden. Man erhält somit oberflächenmodifizierte Pigmente.

Wesentlich ist das bereits beschriebene Verhältnis B) : C), 6 : 1 bis 6 : 4, vorzugsweise 6 : 1,5 bis 6 : 2,5 beträgt.

Weiterhin beträgt bevorzugt das Verhältnis C : E (sofern Talkum vorhanden ist) 1 : 1 bis 2 : 0,002, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 0,05.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen 1 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 und insbesondere 5 bis 7 Gew.-% eines Schlagzähmodifiers auf Basis von Ethylencopolymeren, welche aufgebaut sind aus:

D_1) 40 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 94,5 Gew.-% Ethylen

D_2) 2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder/und

D_3) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% funktioneller Monomerer, ausgewählt aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder der Carbonsäureanhydride oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen, wobei die Summe der Gewichtsprozente D_1) bis D_3) 100 % ergibt.

oder

ein Ethylen-(Meth)acrylsäure Copolymer, welches bis zu 72 % mit Zink neutralisiert ist.

Besonders bevorzugt sind Ethylencopolymere, aufgebaut aus:

D_1) 50 bis 69,9 Gew.-% Ethylen

D_2) 30 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen

D_3) 0,1 bis 10 Gew.-% funktioneller Monomerer gemäß Anspruch 1,

wobei die Summe der Gewichtsprozente D_1) bis D_3) 100 % ergibt.

Der Anteil der funktionellen Gruppen D_3) beträgt 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% D).

Besonders bevorzugte Komponenten D_3) sind aus einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure aufgebaut.

Grundsätzlich eignen sich alle primären, sekundären und tertiären C_1-C_{18}-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure D_2, doch werden Ester mit 1 – 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 – 10 C-Atomen bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und t-Butyl-, 2-Ethylhexyl, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

Zusätzlich zu den Estern können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder Epoxygruppen aufweisende Monomere enthalten sein.
Als weitere Beispiele für Monomere D_3) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Anhydride dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C_1-C_{12}-Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

Das Molekulargewicht dieser Ethylen-Copolymeren liegt zwischen 10.000 und 500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol (Mn, bestimmt mittels GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol mit PS-Eichung).

Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte sind Fusabond A 560, Lucalen A 2910, Lucalen A 3110, Nucrel 3990, Nucrel 925.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. Blackley in der Monographie „ Emulsion Polymerization“ beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

Insbesondere bevorzugt sind Copolymerisate, welche keine Einheiten D_2) enthalten, jedoch die Säurekomponente D_3) mit Zn neutralisiert wurde. Hierbei sind Ethylen-(Meth)acrylsäure-Copolymere bevorzugt, welche bis zu 72 % mit Zink neutralisiert wurden (im Handel als Surlyn® 9520 der Firma Dupont erhältlich).

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,002 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-% Talkum enthalten, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ oder 3 MgO . 4 SiO_2 . H_2O ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.

Die Komponente E) weist eine mittlere Teilchengröße (d_{50}Wert) kleiner 7,5 µm, vorzugsweise kleiner 3 µm auf. Insbesondere wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengröße zu 100 % < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse DIN 6616-1 bestimmt und beträgt vorzugsweise:

< 20 µm	100 Gew.-%
< 10 µm	99 Gew.-%
< 5 µm	85 Gew.-%
< 3 µm	60 Gew.-%
< 2 µm	43 Gew.-%

Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Fa. Norwegian Talc Minerals) erhältlich.
Bevorzugt weist die Komponente E) eine BET Oberfläche gemäß ISO 4652 von kleiner 13, vorzugsweise von 9 bis 12,5 m^2/g auf.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen bis zu 60, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

Als faser– oder teilchenförmige Füllstoffe F) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid–Fasern und Kaliumtitanat–Fasern genannt, wobei Glasfasern als E–Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit den Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel

$$(X–(CH_2)_n)_k–Si–(O–C_mH_{2m+1})_{4-k}$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X NH_2-, CH_2-CH-, HO-,



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimeth-oxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,025 bis 1,0 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf F) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D–(Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 10 %. Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% eines Schmiermittels enthalten.

Bevorzugt sind Al-, Alkali-, Erdalkalisalze oder Ester- oder Amide von Fettsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen, vorzugsweise mit 12 bis 44 C-Atomen.

Die Metallionen sind vorzugsweise Erdalkali, Zn und Al, wobei Ca oder Mg besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Al-Stearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Salze eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

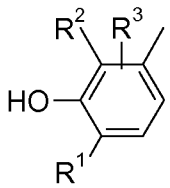
Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Penta-erythrittetrastearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen sogenannte Säurefänger für den roten Phophor enthalten in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise von 0,3 bis 1,0 Gew.%.

Geeignete Säurefänger sind ZnO, Zn-borat, Zn-stannat, MgO, $Mg(OH)_2$, $ZnCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$, Mg Ca Carbonate AlOOH, wobei ZnO, basisches $ZnCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, CuO/ZnO / Al_2O_3-Mischoxide besonders bevorzugt sind $CaCO_3$, ZnO.
Als sterisch gehinderte Phenole F) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel



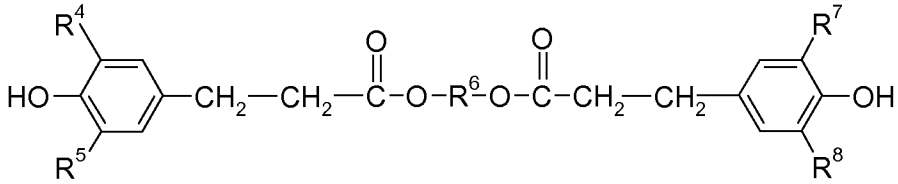
in Betracht, in der bedeuten:

R^1 und R^2 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und R^3 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxigruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US- 4 360 617) beschrieben.

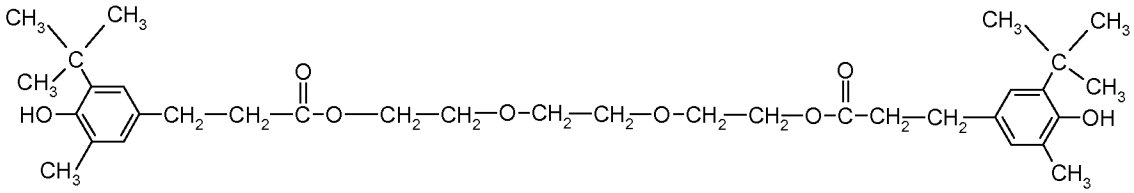
Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

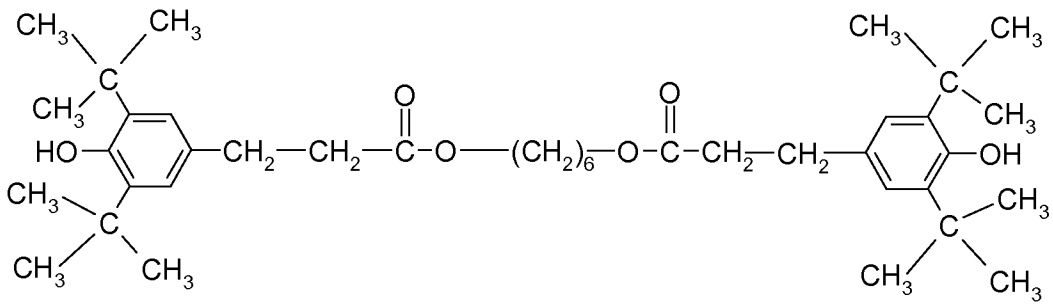


wobei R^4, R^5, R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1-C_8-Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R^6 einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Formel entsprechen, sind



(Irganox® 245 der Firma BASF SE)



(Irganox® 259 der Firma BASF SE)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythril-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat], Distearyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phospha-bicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin.
Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl), 1,6-Hexandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] sowie N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamid (Irganox® 1098) und das vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma BASF SE, das besonders gut geeignet ist.

In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.

Eine weitere Gruppe von bevorzugten Antioxidantien sind die sogenannten Kupfer-Stabilisatoren, in Mengen von 0,02 bis 1 Gew. %, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten, nämlich einem Gemisch von Kupferverbindungen und speziellen Halogensalzen. Die üblichen Kupferverbindungen sind die Kupfer(I)halogenide sowie Kupfersalze, wie Kupferacetat, Kupfersulfat oder Kupferstearat, und die Kupferkomplexe, beispielsweise Kupferacetylacetonat. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, müssen Halogenverbindungen in großem Überschuss zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid, aber auch Kaliumbromid. Die verwendete Menge ist dabei üblicherweise so gewählt, dass das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 5-15 beträgt. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer. Bevorzugt sind darüber hinaus Kupferkomplexe mit den Komplexliganden Triphenylphosphine, Mercaptobenzimidazole, Acetylacetonate und Glycin. Insbesondere bevorzugt sind Triphenylphosphine und Mercaptobenzimidazole.

Bevorzugte eingesetzte Komplexe des Kupfers werden üblicherweise durch Reaktion von Kupfer(I)ionen mit den Phosphin- bzw. Mercaptobenzimidazolverbindungen gebildet. Beispielsweise können diese Komplexe durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit einem in Chloroform suspendierten Kupfer(I)halogenid erhalten werden (G. Kosta, E. Reisenhofer und L. Stafani, J. Inorg. Nukl. Chem. 27 (1965) 2581). Es ist aber auch möglich, Kupfer(II)verbindungen mit

Triphenylphosphin reduktiv umzusetzen, um so die Kupfer(I)additionsverbindungen zu erhalten (F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).

Beispiele geeigneter Komplexe lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$[Cu(PPh_3)_3X]$, $[Cu_2X_2(PPh_3)_3]$, $[Cu(PPh_3)X]_4$ sowie $[Cu(PPh_3)_2)X]$, wobei X ausgewählt ist aus Cl, Br, I, CN, SCN oder 2-MBI.

Die Antioxidantien F), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, sind in einer Menge von 0,05 bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis F) enthalten.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 und insbesondere 0,25 bis 1,5 Gew.-% eines Nigrosins enthalten.

Unter Nigrosinen versteht man im allgemeinen eine Gruppe von schwarzen oder grauen, mit den Indulinen verwandten Phenazin-Farbstoffen (Azin-Farbstoffen) in verschiedenen Ausführungsformen (wasserlöslich, fettlöslich, spritlöslich), die bei Wollfärberei und –druck, beim Schwarzfärben von Seiden, zum Färben von Leder, Schuhcremes, Firnissen, Kunststoffen, Einbrennlacken, Tinten und dergleichen, sowie als Mikroskopiefarbstoffe Verwendung finden.

Man gewinnt die Nigrosine technisch durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit Metall. Eisen und $FeCl_3$ (Name von lateinischem niger = schwarz).

Die Komponente F) kann als freie Base oder auch als Salz (z.B. Hydrochlorid) eingesetzt werden.

Weitere Einzelheiten zu Nigrosinen sind beispielsweise dem elektronischen Lexikon Römpp Online, Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, Stichwort „Nigrosin“ zu entnehmen.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher, usw. enthalten.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite und Amine (z.B. TAD), Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.
Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 320°C.

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B), D) und C) sowie gegebenenfalls F) und E) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäß verwendbaren thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Flammwidrigkeit und eine hervorragende Phosphorstabilität aus.

Daher eignen sich diese zur Herstellung von Formkörpern, welche den GWFI-Test (glow-wire-Flammability-Index) gemäß DIN EN 60 695-2-12 bei 960 °C bestehen.

Nachfolgend sind einige Beispiele genannt: Steckverbinder, Stecker, Steckerteile, Kabelbaumkomponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegossene Schaltungstärger, elektrische Verbindungselemente und mechatronische Komponenten.

Die erfindungsgemäß aus den thermoplastischen Formmassen herzustellenden Formteile oder Halbzeuge können beispielsweise in der Kraftfahrzeug-, Elektro-, Elektronik-, Telekommunikations-, Informationstechnologie-, Unterhaltungs-, Computerindustrie, in Fahrzeugen und anderen Fortbewegungsmitteln, in Schiffen, Raumschiffen, im Haushalt, in Büroausstattungen, Sport, in der Medizin sowie allgemein in Gegenständen und Gebäudeteilen die einen erhöhten Brandschutz erfordern angewandt werden.

Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz fließverbesserter Polyamide zur Herstellung von Komponenten für Küchengerate, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten- und Freizeitbereich möglich.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A:
Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0.5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307 (Es wurde Ultramid® A27 der BASF SE verwendet).

Komponente B/1:
50%iges Konzentrat aus rotem Phosphor der mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 10 bis 30 µm in Polyamid 6.

Komponente B/2:
Roter Phosphor einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 20 bis 25 µm.

Komponente C/1:
Aluminium-Diethylphosphinat (Exolit® OP1230 Clariant Produkte GmbH).

Komponente C/2:
Zink-Diethylphosphinat (Exolit® OP950 Clariant Produkte GmbH).

Komponente C/3:
Calcium-hypophosphit (Sigma-Aldrich Co.) (Vergleich)

Komponente C/4 (zum Vergleich)
Melaminpolyphosphat (Melapur®200/70 BASF SE)

Komponente D/1:
Ein Olefinpolymerisat aus: 59,8 Gew.% Ethylen, 35 Gew.% n-Butylacrylat, 4,5 Gew.% Acrylsäure und 0,7 Gew.% Maleinsäureanhydrid mit einem Schmelzindex MFI (190/2.16) von 10 g/10min. Das Copolymerisat wurde durch Copolymerisation der Monomeren bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck hergestellt.

Komponente D/2:
Ethylen-1-Octen-Maleinsäureanhydrid Copolymer (Fusabond® 598D ex E.I. Du Pont de Nemours and Company) (Vergleich).

Komponente E/1:
Talkum mit einer mittleren Teilchengröße D_{50} von 2.3 µm und einer spezifischen BET Oberfläche (gemessen nach ISO 4652) von 9.5 m^2/g (*Finntalc M05N* ex Mondo Minerals B.V.).

Komponente E/2:
Talkum mit einer mittleren Teilchengröße D_{50} von 1.7 µm und einer spezifischen BET Oberfläche (gemessen nach ISO 4652) von 12 m^2/g (*Microtalc IT EXTRA* ex Mondo Minerals B.V.).

Komponente E/3: Talkum mit einer mittleren Teilchengröße D_{50} von 7.4 µm und einer spezifischen BET Oberfläche (gemessen nach ISO 787/11) von 4.0 m^2/g (*Tital 4591* ex Ankerpoort N.V.).

Komponente F/1:
30%iges Konzentrat aus einem Gasruß mit einer spezifischen BET Oberfläche (gemessen nach DIN 66131) von 180 m^2/g in Polyamid 6.

Komponente F/2:
40%iges Konzentrat aus Nigrosin in Polyamid 6.

Komponente F/3:
ZnO: Ca-Stearat: Irganox® 1098 (2 : 1 : 1)

Komponente F/4:
Standard Schnittglasfaser für Polyamide, Länge = 4.5mm, Durchmesser = 10 µm.

Herstellung der Formmassen

Zum Nachweis der erfindungemäß beschriebenen Verbesserungen der Phosphorstäbilität wurden durch Compoundierung entsprechende Kunststoff-Formmassen angefertigt. Die einzelnen Komponenten wurden hierzu in einem Zweiwellenextruder ZSK 26 (Fa. Berstorff) bei einem Durchsatz von 20 kg/h und ca. 270°C bei flachem Temperaturprofil gemischt, als Strang ausgetragen, bis zur Granulierfähigkeit abgekühlt und granuliert.

Messungen

Der Prüfkörper für die in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchung wurden auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 420C bei einer Massetemperatur von ca. 270°C und einer Werkzeugtemperatur von ca. 80°C verspritzt.

Die Prüfkörper für die Spannungstests wurden nach ISO 527-2:/1993 und die Prüfkörper für die Schlagzähigkeitsmessungen nach ISO 179-2/1 eA hergestellt.

Die MVR Messungen wurden nach ISO 1133 durchgeführt.

Die Flammwidrigkeit der Formmassen wurde zum einen nach der Methode UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 14 bis S. 18 Northbrook 1998) bestimmt.

Die Glühdrahtbeständigkeit GWFI (Glow-Wire-Flammability-Index) an Platten wurde nach DIN EN 60695-2-12 durchgeführt. Der GWFI ist eine generelle Eignungsprüfung für Kunststoffe im Kontakt mit spannungsführenden Teilen. Ermittelt wird die höchste Temperatur, in der in 3 aufeinander folgende Tests eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist: (a) keine Entzündung der Probe oder (b) Nachbrennzeit oder Nachglühzeit ≤ 30 s nach Ende der Einwirkzeit des Glühdrahtes und keine Entzündung der Unterlage.

Tabelle

Komponenten [Gew.-%]	V1	V2	V3	V4	V5	V6
A	46	54	41	46,1	51,5	46.6
B/1	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	12
B/2	-	-	-	-	-	-
F/4	26	26	26	26	26	26
C/1	10	2	10	6.6	3	-
C/2	-	-	-	-	-	-
C/3	-	-	-	-	-	4
C/4	-	-	5	3.3	1.5	-
D/1	-	-	-	-	-	10
D/2	10	10	10	10	10	-
E/1	-	-	-	-	-	-
E/2	-	-	-	-	-	-
E/3	-	-	-	-	-	-
F/1	-	-	-	-	-	-
F/2	-	-	-	-	-	-
F/3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
E-Modul /[MPa]	7089	7267	7097	7058	7047	NICHT EX-TRU-DIER-BAR
Bruchspannung / [MPa]	93	108	99	97	107	
Bruchdehnung /[%]	4.3	3.9	3.8	3.5	3.3	
Charpy Schlagzähig-keit / [kJ/m^2]	68	70	61	66	68	
MVR 275°C/5kg / [cm^3/10 min]	20	32	8	14	20	
UL94 (1.6mm)	n.c.	n.c.	V-0	V-0	V.0	-
UL94 (0.8mm)	V-1	n.c.	V-0	V-1	n.c.	-
Verhältnis Prot : C/1	6 : 18	6 : 3.6	6 : 18	6 : 12	6 : 5.5	-
GWFI960 (1.5mm)	Nicht erfüllt	Nicht erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	-

Komponenten [Gew.-%]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	46.6	46.6	46.6	58.6	48.6	48.55	50.6	47.27	53.27	50.6	50.6
B/1	12	12	12	-	12	12	12	12	12	12	12
B/2	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-
F/4	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
C/1	-	4	2	2	2	2	2	2	1	2	2
C/2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C/3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D/1	10	10	10	6	10	10	6	6	-	6	6
E/1	-	-	2	-	0.002	0.05	2	2	1	-	-
E/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
E/3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
F/1	-	-	-	-	-	-	-	3.33	3.33	-	-
F/2	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
F/3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
E-Modul /[MPa]	8337	7393	7871	8137	7299	7239	8563	8377	8377	8344	8302
Bruchspannung /[MPa]	121	112	118	138	118	121	132	128	132	129	129
Bruchdehnung /[%]	3.6	4.7	4.1	3.8	3.5	3.7	3.2	3.4	3.0	3.3	3.4
Charpy Schlag-zähigkeit / [kJ/m^2]	84	75	77	71	72	71	69	72	66	70	68
MVR 275°C/5kg / [cm^3/10 min]	-	13	12	40	-	-	29	21	24	28	26
UL94 (1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94 (0.8mm)	-	V-0	V-0	V-0	-	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Verhältnis Prot:C/1 Resp. C/2	6 : 4	6 :4	6 : 2	6 : 2	6 : 2	6 : 2	6 : 2	6 : 2	6 : 1	6 : 2	6 : 2
GWFI960 (1.5mm)	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt	erfüllt

Patentansprüche

1. Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend

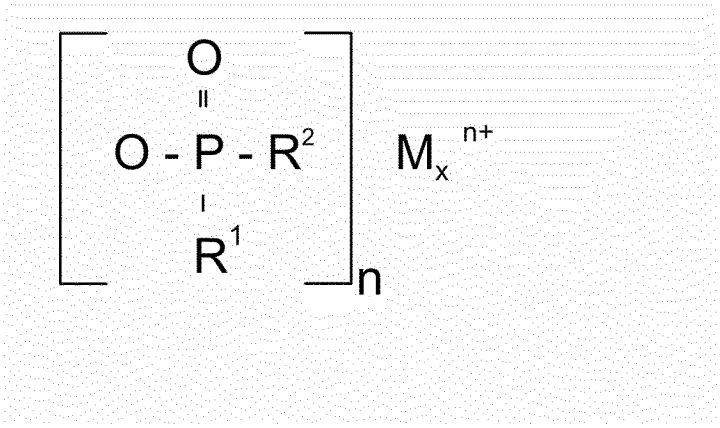
A) 10 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamides,
B) 1 bis 10 Gew.-% roter Phosphor,
C) 0,15 bis 6 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes, wobei das Verhältnis von B) zu C) 6 : 1 bis 6 : 4 beträgt,
D) 1 bis 10 Gew.-% eines Ethylencopolymerisates als Schlagzähmodifier, enthaltend als Komponente D) ein Copolymerisat aus
D_1) 40 bis 98 Gew.-% Ethylen
D_2) 2 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder/und
D_3) 0 bis 20 Gew.-% funktioneller Monomerer, ausgewählt aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren
oder der Carbonsäureanhydride oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen, oder
ein Ethylen-(Meth)acrylsäure Copolymer, welches bis zu 72 % mit Zink neutralisiert ist,
E) 0 bis 5 Gew.-% Talkum mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}-Wert) kleiner 7,5 µm,
F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt,
zur Herstellung von flammgeschützten, glühdrahtbeständigen Formkörpern.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Formmassen enthalten

A)	10	bis	97 Gew.-%
B)	1	bis	10 Gew.-%
C)	0,15	bis	6 Gew.-%
D)	1	bis	10 Gew.-%
E)	0,0015	bis	5 Gew.-%
F)	0	bis	60 Gew.-%

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Komponente C) aufgebaut ist aus



wobei R^1, R^2 unabhängig voneinander
Methyl-, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,
M = Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Fe, Li, Na, K oder eine protonierte Stickstoffbase
x = 1 bis 4
n = 1 bis 4

bedeuten.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Komponente C) aus Zink- und/oder Al-diethylphosphinat aufgebaut ist.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Verhältnis C) zu E) 1 : 1 bis 2 : 0,002 beträgt.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Komponente D ein Copolymerisat aus
   D_1) 50 bis 69,9 Gew.-% Ethylen
   D_2) 30 bis 40 Gew.-% eines (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen
   D_3) 0,1 bis 10 Gew.-% funktioneller Monomerer gemäß Anspruch 1,

   wobei die Summe der Gewichtsprozente D_1) bis D_3) 100 % ergibt.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente D_3) aus Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Glycidyl-(Meth)acrylat oder deren Mischungen aufgebaut ist.

8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die BET-Oberfläche gemäß ISO 4652 der Komponente E) kleiner 13 m^2/g beträgt.

9. Formkörper, erhältlich gemäß der Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, welche den GWFI-Test (glow-wire-Flammability-Index) gemäß DIN EN 60 695-2-12 bei 960 °C bestehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/056890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L77/06 C08L77/00
ADD. C08K3/02 C08K5/5313 C08K3/34 C08L23/08

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)
C08L C08K

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.
A	EP 1 741 754 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 10 January 2007 (2007-01-10) cited in the application paragraph [0001] paragraph [0006] - paragraph [0008] paragraph [0016] - paragraph [0023] paragraph [0025] - paragraph [0031] paragraph [0033] examples 1-5 claims 1-4 ----- -/--	1-9

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
30 May 2014	23/06/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Binder, Rudolf

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SCHMITT ET AL: "Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics", PLASTICS ADDITIVES AND COMPOUNDING, ELSEVIER SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 9, no. 3, 1 May 2007 (2007-05-01), pages 26-30, XP022095024, ISSN: 1464-391X, DOI: 10.1016/S1464-391X(07)70067-3 page 26, left-hand column, paragraph 1 page 26, right-hand column, paragraph 1 - page 27, right-hand column, paragraph 1 page 30, middle column, paragraph 2 figures 1,2 table I -----	1-9
A	EP 1 024 167 A1 (CLARIANT GMBH) 2 August 2000 (2000-08-02) paragraph [0001] paragraph [0005] - paragraph [0007] paragraph [0014] paragraph [0017] paragraph [0023] - paragraph [0031] paragraph [0041] - paragraph [0048] paragraph [0053] - paragraph [0054] examples; tables 4-6,8 claims 1,8,16-21 -----	1-9
A	WO 2005/121249 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; JOACHIMI DETLEV [DE]; PERSIGEHL PETER [) 22 December 2005 (2005-12-22) page 1, line 2 - line 7 page 3, line 26 - page 4, line 24 page 5, line 22 - page 6, line 20 page 7, line 23 - page 8, line 17 page 9, line 22 - page 10, line 27 page 14, line 9 - line 10 examples; tables 3,7-10 claims 1,4,6-12 -----	1-9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/056890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1741754 A1	10-01-2007	CN 1950456 A	18-04-2007
		EP 1741754 A1	10-01-2007
		US 2007173573 A1	26-07-2007
		WO 2005105924 A1	10-11-2005
EP 1024167 A1	02-08-2000	AT 313597 T	15-01-2006
		EP 1024167 A1	02-08-2000
		ES 2254053 T3	16-06-2006
		JP 4698789 B2	08-06-2011
		JP 2000219772 A	08-08-2000
		US 6547992 B1	15-04-2003
WO 2005121249 A1	22-12-2005	AT 421554 T	15-02-2009
		EP 1756225 A1	28-02-2007
		ES 2319212 T3	05-05-2009
		JP 4620734 B2	26-01-2011
		JP 2008501836 A	24-01-2008
		KR 20070032675 A	22-03-2007
		US 2006189747 A1	24-08-2006
		WO 2005121249 A1	22-12-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/056890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L77/06 C08L77/00
ADD. C08K3/02 C08K5/5313 C08K3/34 C08L23/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08K

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.
A	EP 1 741 754 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 10. Januar 2007 (2007-01-10) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0001] Absatz [0006] - Absatz [0008] Absatz [0016] - Absatz [0023] Absatz [0025] - Absatz [0031] Absatz [0033] Beispiele 1-5 Ansprüche 1-4 ----- -/--	1-9

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
30. Mai 2014	23/06/2014

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	Binder, Rudolf

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SCHMITT ET AL: "Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics", PLASTICS ADDITIVES AND COMPOUNDING, ELSEVIER SCIENCE, OXFORD, GB, Bd. 9, Nr. 3, 1. Mai 2007 (2007-05-01), Seiten 26-30, XP022095024, ISSN: 1464-391X, DOI: 10.1016/S1464-391X(07)70067-3 Seite 26, linke Spalte, Absatz 1 Seite 26, rechte Spalte, Absatz 1 - Seite 27, rechte Spalte, Absatz 1 Seite 30, mittlere Spalte, Absatz 2 Abbildungen 1,2 Tabelle I	1-9
A	EP 1 024 167 A1 (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) Absatz [0001] Absatz [0005] - Absatz [0007] Absatz [0014] Absatz [0017] Absatz [0023] - Absatz [0031] Absatz [0041] - Absatz [0048] Absatz [0053] - Absatz [0054] Beispiele; Tabellen 4-6,8 Ansprüche 1,8,16-21	1-9
A	WO 2005/121249 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; JOACHIMI DETLEV [DE]; PERSIGEHL PETER [) 22. Dezember 2005 (2005-12-22) Seite 1, Zeile 2 - Zeile 7 Seite 3, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 24 Seite 5, Zeile 22 - Seite 6, Zeile 20 Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 17 Seite 9, Zeile 22 - Seite 10, Zeile 27 Seite 14, Zeile 9 - Zeile 10 Beispiele; Tabellen 3,7-10 Ansprüche 1,4,6-12	1-9

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/056890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1741754 A1	10-01-2007	CN 1950456 A	18-04-2007
		EP 1741754 A1	10-01-2007
		US 2007173573 A1	26-07-2007
		WO 2005105924 A1	10-11-2005
EP 1024167 A1	02-08-2000	AT 313597 T	15-01-2006
		EP 1024167 A1	02-08-2000
		ES 2254053 T3	16-06-2006
		JP 4698789 B2	08-06-2011
		JP 2000219772 A	08-08-2000
		US 6547992 B1	15-04-2003
WO 2005121249 A1	22-12-2005	AT 421554 T	15-02-2009
		EP 1756225 A1	28-02-2007
		ES 2319212 T3	05-05-2009
		JP 4620734 B2	26-01-2011
		JP 2008501836 A	24-01-2008
		KR 20070032675 A	22-03-2007
		US 2006189747 A1	24-08-2006
		WO 2005121249 A1	22-12-2005