



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 339 T2** 2006.08.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 438 353 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 339.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/11646**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 801 895.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/035736**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.07.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 9/04** (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

1019234 25.10.2001 NL

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

KIERKELS, Henricus, Renier, NL-6099 AT Beegden, NL; BLEIMAN, Wolfgang Paul, Philippe, 2800 Delemont, CH; SCHAAFSMA, Hendrikus, Stefan, NL-6132 SM Sittard, NL; MOKVELD, Cornelis, Johannes, NL-3123 PL Schiedam, NL

(54) Bezeichnung: **FREIFLIESENDES MELAMINCYANURATAGGLOMERAT**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein frei fließendes Melamincyanuratagglomerat, das Melamincyanurataggregate mit einer mittleren Größe zwischen 0,1 und 50 µm enthält, die mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden sind, welches in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Agglomerats, vorliegt. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Melamincyanurat, das als ein Flammverzögerungsmittel in Polymeren verwendbar ist. Es ist wesentlich, dass das Melamincyanurat so homogen wie möglich in dem Polymer verteilt ist. Eine solche homogene Verteilung wird insbesondere durch ein gutes Fließverhalten des Pulvers erreicht, was hierin als „frei fließend“ bzw. „rieselfähig“ bezeichnet wird, ob kombiniert mit dem Aufbrechen von Melamincyanuratagglomerat zu kleineren Teilchen nach Zugabe zu dem Polymer oder nicht; nachstehend als Dispersion bezeichnet.

[0002] Ein solches Melamincyanuratagglomerat ist aus EP-A-0 666 259 bekannt.

[0003] Das in EP-A-0 666 259 beschriebene Melamincyanuratagglomerat besteht aus Aggregaten mit einer mittleren Größe von weniger als 100 µm, welche mit Hilfe von Metalloxydteilchen aneinander gebunden sind. Unter Berücksichtigung der relativ schwachen Bindung kann das Agglomerat homogen in Polymeren verteilt werden.

[0004] Auch aus EP-A-0 487 974 sind Melamincyanuratagglomerate bekannt. Der Begriff Melamincyanuratagglomerat wird in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung als ein Melamincyanurateilchen verstanden, das aus einer Zusammensetzung von Melamincyanurataggregaten und/oder Primärteilchen besteht. Diese Aggregate sind mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden. Dieses Hilfsmaterial ist derart ausgewählt, dass das Melamincyanuratagglomerat in die getrennten Melamincyanurataggregate und/oder Primärteilchen während der Einarbeitung in das Polymer aufbricht; im Ergebnis davon kann eine homogene Verteilung des Melamincyanurats in dem Polymer erreicht werden, vorausgesetzt, dass die Aggregatteilchen selbst im Durchschnitt nicht größer als etwa 50 µm sind.

[0005] Der Begriff Melamincyanurataggregat wird in der erfindungsgemäßen Beschreibung als ein Melamincyanurateilchen verstanden, das aus einer Vielzahl von Primärteilchen besteht. Melamincyanurataggregat enthält gewöhnlich eine geringe Wassermenge. Die Primärteilchen sind über ionische Bindungen aneinander gebunden. Die Melamincyanurataggregate können nur durch mechanisches Vermahlen in der Größe zerkleinert werden. Das Zusetzen von Melamincyanurataggregaten zu einem Polymer, beispielsweise zu einer Polymerschmelze mit Hilfe eines Extruders, vermindert die Größe dieser Melaminaggregate nicht ausreichend. Wenn das Aggregat eine mittlere Teilchengröße aufweist, die etwa 50 µm übersteigt, wird es unmöglich sein, eine homogene Dispersion in einem Polymer zu erhalten.

[0006] Der Begriff Primärteilchen wird in der erfindungsgemäßen Beschreibung als ein Melamincyanuratkristall verstanden, der im Ergebnis einer chemischen Reaktion von Melamin mit Cyanursäure gebildet wird. Ein Primärteilchen hat gewöhnlich eine mittlere Größe von 0,1–2 µm.

[0007] Der Nachteil des Melamincyanuratagglomerats, das in EP-A-0 666 259 beschrieben wird, besteht darin, dass dieses Agglomerat eine geringe Lagerungsstabilität aufweist. In dieser Anmeldung wird Lagerungsstabilität als das Phänomen von Melamincyanurateilchen verstanden, während der Handhabung und Lagerung im Allgemeinen nicht zu zerbrechen, bevor sie zu einem Polymer gegeben werden. Das sich durch zerbrochene Melamincyanurateilchen darstellende Problem besteht darin, dass sie eine negative Wirkung auf das homogene Dosieren zu einer Polymerschmelze aufweisen und somit die Art und Weise der homogenen Verteilung in dem Polymer bestehen. Dieses Brechen kann beispielsweise während des Transports auftreten.

[0008] Das Ergebnis des Brechens der Melamincyanuratagglomerate besteht darin, dass kleinere Agglomerate gebildet werden, jedoch möglicherweise auch Aggregate und/oder Primärteilchen, wobei im Ergebnis davon die Teilchengrößenverteilung der Melamincyanuratagglomerate breiter wird. Im Ergebnis erhöht sich auch die Menge der Teilchen, die kleiner als 50 µm ist.

[0009] Zusätzlich kann Segregation der größeren und kleineren Melamincyanuratagglomerate auftreten. Sowohl die breitere Teilchengrößenverteilung der Agglomerate als auch die Segregation haben eine verschlechternde Wirkung auf das gute Fließverhalten, das auch als frei fließender Charakter der Melamincyanuratagglomerate bezeichnet wird.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Melamincyanuratagglomerate bereitzustellen, die die vorste-

hend erwähnten Nachteile nicht aufweisen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein frei fließendes Melamincyanuratagglomerat gegen Flammenwirkung, enthaltend Melamincyanurataggregate mit einer mittleren Größe zwischen 0,1 und 50 µm, die mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden sind, das, bezogen auf das Gesamtgewicht des Agglomerats, in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmaterial ein organisches Hilfsmaterial mit einer Schmelz- oder Erweichungstemperatur höher als 40°C ist.

[0012] Mit dem erfindungsgemäßen Melamincyanurat werden Melamincyanuratagglomerate mit guter Lagerungsstabilität erhalten. Die Lagerungsstabilität kann auf unterschiedlichen Wegen bestimmt werden. Für diese Erfindung wird Verwendung von dem nachstehend beschriebenen Kugeltest gemacht. Aufgrund der höheren Lagerungsstabilität findet zwischen kleineren, gebrochenen Agglomeraten und unebrochenen Agglomeraten wenig oder keine Segregation statt, was homogenen Zusatz zu einem Polymer ermöglicht.

[0013] Ein zusätzlicher Vorteil ist die Tatsache, dass die erfindungsgemäßen Agglomerate ihre frei fließenden Eigenschaften während Handhabung und Lagerung beibehalten. Im Ergebnis können die Agglomerate zu einem Polymer in einer sehr konstanten Weise dosiert werden. Im Ergebnis von diesem hoch konstanten Dosieren wird eine homogene Verteilung des Melamincyanurats in dem Polymer erreicht.

[0014] Schlechte Dosierungsanwendbarkeit des Melamincyanurats führt zu Konzentrationsfluktuationen in dem Polymer. Diese Konzentrationsfluktuationen ergeben sich aus der Tatsache, dass eine Produktionscharge in der Zusammensetzung nicht homogen ist. Schlechte Dosierungsanwendbarkeit von Melamincyanurat führt zu einem fehlerhaften Produktionsvorgang, beispielsweise bei einem Compoundierungsverfahren. Überschüssige Mengen werden zugegeben, um diese Fluktuationen in der Konzentration des Melamincyanurats zu verhindern. Dies ergibt sich aus dem Vorliegen von unzureichenden Mengen an Melamincyanurat in einem Polymer in einigen Produktionschargen, um die erforderliche Flammverzögerung zu erreichen. Zusetzen von übermäßigen Mengen bedeutet, dass eine zusätzliche Menge einer bestimmten Komponente dosiert wird, um zu verhindern, dass diese Komponente trotz Fluktuationen in der Konzentration unter einen kritischen Wert fällt.

[0015] Eine konstante Konzentration von dem Melamincyanurat gemäß der Erfindung in einem Polymer ergibt nicht nur eine konstante Zusammensetzung in einer einzelnen Polymercharge, sondern auch zur tatsächlichen Abwesenheit von Fluktuationen in der Zusammensetzung unter den verschiedenen Produktionschargen. Im Ergebnis ist es für Endverarbeiter, beispielsweise Spritzgießformer, möglich, diese Polymere ohne jeden Bedarf zum Einstellen der Ausrüstung innerhalb einer Charge oder Zwischencharge zu verarbeiten.

[0016] Bezüglich des Fließverhaltens haben die erfindungsgemäßen Agglomerate einen Fließwert gemäß dem Klein-Test, der nachstehend definiert wird, von weniger als 5, vorzugsweise gleich oder niedriger als Nr. 3. Besonders bevorzugt sind Agglomerate mit einem Fließwert gleich oder unter Nr. 2, weil diese gutes Dosieren, unter tatsächlich allen Bedingungen zu erreichen, ermöglichen. Ein frei fließendes Agglomerat wird als ein Agglomerat mit einem Fließverhalten unter jenem von Nummer 5 auf der Klein-Skala verstanden.

[0017] Das organische Hilfsmaterial bindet die Aggregate zu einem Agglomeratteilchen aneinander. Jedoch sollte das organische Hilfsmaterial nicht die Aggregate und/oder Primärteilchen so stark aneinander binden, dass die Agglomerate nicht mehr in dem Polymer dispergieren. Dies bedeutet, dass, in Abhängigkeit von der Art oder dem Verfahren oder den Verfahrensbedingungen, in denen das Melamincyanuratagglomerat zu dem Polymer gegeben wird, verschiedene Kriterien dem organischen Hilfsmaterial auferlegt werden können. Im Fall des Verarbeitens in einer Polymerschmelze wird die Auswahl von Hilfsmaterial durch den Schmelz- oder Erweichungspunkt des organischen Hilfsmaterials bestimmt. Der Schmelz- oder Erweichungspunkt des organischen Hilfsmaterials wird derart ausgewählt, dass er sich unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers, zu dem das Melamincyanuratagglomerat gegeben wird, bzw. der Verarbeitungstemperatur während der Zugabe zu dem Polymer, befindet.

[0018] In jenen Verfahren, wo die Agglomerate in ein flüssiges Polymer, eine Polymerlösung oder eine Polymerdispersion, beispielsweise eine Beschichtungszusammensetzung, eingearbeitet werden, wird die Auswahl eines Hilfsmaterials durch die Löslichkeit des Hilfsmaterials in dem flüssigen Polymer, der Polymerlösung oder Polymerdispersion bestimmt.

[0019] Darüber hinaus sollte der Schmelz- oder Erweichungspunkt des organischen Hilfsmaterials nicht so niedrig sein, dass die organische Hilfssubstanz möglicherweise während der Lagerung, beispielsweise in einem warmen Lagerhaus, erweicht. Dies könnte die Agglomerate veranlassen, aneinander zu haften. Deshalb

wird der Schmelz- oder Erweichungspunkt des organischen Hilfsmaterials höher als 40°C, vorzugsweise höher als 60°C, sein, auch bevorzugter höher als 80°C, insbesondere für die Lagerung in tropischen Regionen.

[0020] Geeignete organische Hilfsmaterialien sind organische Verbindungen, Polymere oder Copolymere, die auf Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylcaprolactam oder Gemischen davon basieren. Auch geeignet sind Polymere oder Copolymere, die auf Epoxiden, Urethanen, Acrylaten, Estern, Amiden, Stearaten, Olefinen, Cellulosederivaten oder Gemischen davon basieren. Wenn die Agglomerate aus wässriger Aufschlämmung hergestellt werden, sind in Wasser lösliche, organische Hilfsmaterialien von Vorteil, weil sie leicht zu dieser Aufschlämmung gegeben werden können.

[0021] Wenn das Melamincyanuratagglomerat, das in Wasser lösliches, organisches Hilfsmaterial enthält, zu einem flüssigen Polymer, einer Polymerlösung oder einer Polymerdispersion, die Wasser enthält, gegeben wird, ist das Agglomerat leicht dispergierbar. Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol und Polyvinylcaprolactam sind leicht zu handhaben und können aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Wasser in einem breiten Bereich von Anwendungen verwendet werden.

[0022] Die Menge von organischem Hilfsmaterial macht bis 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamttagglomerat, aus. Wenn sehr hohe Flammverzögerungserfordernisse mit dem Melamincyanurat erfüllt werden müssen, werden vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, auch bevorzugter 0,1–3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamttagglomerat, verwendet.

[0023] Melamincyanurataggregate, die gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben eine mittlere Größe von 0,1–50 µm. Melamincyanurataggregate mit einer mittleren Größe von 0,1–10 µm sind bevorzugt, besonders bevorzugt sind Melamincyanurataggregate mit einer mittleren Größe von 0,1–5 µm, weil sie universell sowohl in Standardverarbeitungsvorgängen, einschließlich Spritzgießformen, als auch Verarbeiten in dünnen Produkten, einschließlich Fasern, Filme und Beschichtungen, anwendbar sind.

[0024] Bei der Ausführung sind die visuellen Eigenschaften der Produkte, die auf Melamincyanurat enthaltenen Polymeren basieren, wichtig. Aus diesem Grund sind die größten Aggregate kleiner als 70 µm, sodass diese Aggregate unsichtbar bleiben.

[0025] Unter mittlerer Größe wird der Durchschnitt der größten Größe und der kleinsten Größe verstanden, wobei diese Größe der Durchschnitt über die Gesamtanzahl an Agglomeraten ebenfalls darstellt. Diese mittlere Größe wird auch als „D50“ bezeichnet. Die erfindungsgemäßen Agglomerate sind im Wesentlichen von einer runden Form.

[0026] Die Schüttdichte des Melamincyanuratagglomerats ist nicht kritisch, sondern liegt vorzugsweise zwischen 400 und 1500 kg/m³. Dies ergibt bessere Fließeigenschaften, die auch regelmäßiges Dosieren in die Polymerschmelze ermöglichen. Zusätzlich können kleinere Verpackungen verwendet werden, als jene, die für Melamincyanuratpulver mit einer niederen Schüttdichte benötigt werden. Bevorzugt liegt die Schüttdichte zwischen 400 und 700 kg/m³, was es leicht macht, gutes Vermischen mit anderen Polymeradditiven zu erreichen. Dies wird ebenfalls die Anwendung von Standardverpackungen, die auf dem Markt verfügbar sind, ermöglichen.

[0027] Im Prinzip unterliegt die mittlere Größe der Agglomerate keinen Beschränkungen. Jedoch haben die Agglomerate vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von mehr als 150 µm, weil Agglomerate mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 150 µm Staubprobleme verursachen. Der mittlere Durchmesser der Agglomerate wird gewöhnlich nicht höher als 5 000 µm ausgewählt. Agglomerate, deren Durchmesser zu groß ist, können aufgrund von kleinen Öffnungen Probleme verursachen, die in Dosierungs- oder Verarbeitungsausrüstung vorliegen. Bevorzugter sind Melamincyanuratagglomerate mit einer mittleren Größe von 200–3 000 µm. Besonders bevorzugt sind Melamincyanuratagglomerate mit einer mittleren Größe von 250–1500 µm, aufgrund ihrer universellen Anwendbarkeit in verschiedenen Polymerverarbeitungsvorgängen, wie Schmelzverarbeiten und deren Zusatz zu einem flüssigen Polymer, einer Polymerlösung oder einer Polymerdispersion, beispielsweise einer Beschichtungszusammensetzung.

[0028] Vorzugsweise bemisst sich eine Fraktion von Agglomeratteilchen, die weniger als 50 µm ist, auf weniger als 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Agglomerate. Bevorzugter bemisst sich diese Fraktion auf weniger als 10 Gewichtsprozent, auch bevorzugter auf weniger als 5 Gewichtsprozent. Agglomerate, die mehr als 20 Gewichtsprozent Teilchen einer Größe unter 50 µm enthalten, verursachen Staubprobleme während der Handhabung oder wenn sie zu einer Polymerschmelze dosiert werden. Auch die Genen-

wart von mehr als 20 Gewichtsprozent Teilchen, kleiner als 50 µm, ist für den frei fließenden Charakter des Agglomerats nachteilig.

[0029] Es wurde gefunden, dass die für Melamincyanurat erwähnten Vorteile auch für Agglomerate von anderen Flammverzögerungsverbindungen gelten, einschließlich jener, die Halogen enthalten und halogenfrei. Jedoch wird Bevorzugung halogenfreien Flammverzögerungsverbindungen gegeben, einschließlich Triazinverbindungen, wie Melamin, Ammelin und/oder Ammelid, höheren Kondensationsprodukten von solchen, wie Melem und/oder Melam; Melaminderivaten, wie Melaminphosphat, Melaminacetat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat und/oder Melaminammoniumpolyphosphat; Metallverbindungen, wie Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Antimontrioxid, Sb₂O₅, Zinkoxid, Natriumantimonat, Zinkstannat und/oder Zinkborat, mit oder ohne Kristallisationswasser, mit dem Vorteile erreicht werden können, die mit jenen der vorstehend für Melamincyanurat beschriebenen vergleichbar sind. Das infrage kommende Agglomerat ist ein frei fließendes Flammverzögerungsagglomerat, das Flammverzögerungsaggregate mit einer mittleren Größe zwischen 0,1 und 50 µm enthält, die mit Hilfe eines Hilfsmaterials, welches in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Agglomerats, vorliegt, aneinander gebunden sind, wobei das Hilfsmaterial ein organisches Hilfsmaterial mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt höher als 40°C ist.

[0030] Das Flammverzögerungsagglomerat wird vorzugsweise aus Aggregaten mit einer mittleren Größe zwischen 0,1 und 25 µm zusammengesetzt sein. Das Flammverzögerungsagglomerat enthält vorzugsweise Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melaminammoniumpolyphosphat und/oder Aluminiumhydroxid.

[0031] Melamincyanurarteilchen mit einer Größe zwischen 100 und 2000 µm werden weiterhin als Granulate in JP-A-7-149739 erwähnt. Granulate werden erwähnt, die aus Teilchen von 0,1–1 µm zusammengesetzt sind, welche miteinander verdichtet und mit Wasser gebunden sind. Als eine Folge werden die Teilchen vom ionischen Typ gebunden, was eine Dispersion in der Schmelze tatsächlich unmöglich macht. Gemäß den am Beginn dieser Anmeldung gegebenen Definitionen sind diese Aggregate von 100 bis 2000 µm. Es gibt keine Erwähnung von Agglomeraten, die aus Aggregaten bestehen, welche mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden sind. Wasser ist nicht in die Definition des hierin verwendeten Hilfsmaterials eingeschlossen, weil Bindungen vom ionischen Typ gebildet werden. Die Bindungen vom ionischen Typ erschweren das Dispergieren des Aggregats.

[0032] Melamincyanurat, in Kombination mit Polyvinylpyrrolidon, wird weiterhin in JP-A-5-3107167 erwähnt. In dieser Anmeldung wird Polyvinylpyrrolidon zu Melamin und Cyanursäure gegeben und Aggregate werden gebildet, deren Abmessungen zwischen 30 und 120 µm liegen. Es gibt jedoch keine Erwähnung von Agglomeraten, die aus dispersen Aggregaten zusammengesetzt sind. Darüber hinaus enthält dieses Material viele kleine Teilchen, die kleiner als 50 µm sind.

[0033] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen von einem frei fließenden Melamincyanuratagglomerat, das Melamincyanurataggregate, die mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden sind, enthält.

[0034] Ein solches Verfahren wird in EP-A-0 666 259 erwähnt, wo ein anorganisches Hilfsmaterial während der Herstellung von Melamincyanurat aus wässriger Aufschlammung von Melamin und Cyanursäure zugesetzt wird. Nachdem die Umwandlung zu Melamincyanurat stattgefunden hat, wird die Aufschlammung sprühtrocknet. Während des Sprühtrocknens verdampft das Wasser und Melamincyanuratagglomerate werden gebildet.

[0035] Die gebildeten Melamincyanuratagglomerate sind nur schwach aneinander gebunden. Der Nachteil besteht darin, dass ein solches Verfahren Melamincyanuratagglomerate mit schlechter Lagerungsstabilität besitzt.

[0036] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, das den vorstehend erwähnten Nachteil nicht ergibt. Diese Aufgabe wird gelöst durch erneutes In-Kontakt-Bringen eines Teils der Agglomerate, die aus der sprühtrockneten Aufschlammung – die Melamincyanurataggregate und ein Hilfsmaterial enthält – mit der sprühtrockneten Aufschlammung gebildet werden, und, weil das Hilfsmaterial ein organisches Hilfsmaterial mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt, der höher als 40°C ist, darstellt, gewährleistet dies, dass das gebildete Melamincyanuratagglomerat gute Lagerungsstabilität aufweist.

[0037] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass dieses Agglomerat wenig Staubemission zeigt. Staubemission kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. In dieser Erfindung wird Staubemission unter Anwendung des Heubach-Tests bestimmt, der später erörtert wird. Darüber hinaus wird Staub auch aus einer großen Fraktion von Teilchen mit einer Größe von weniger als 50 µm offenbart.

[0038] Die Aufschlämmung enthält Melamincyanurataggregate, ein Lösungs- oder Dispersionsmittel und ein organisches Hilfsmaterial. Eine Auswahl kann aus verschiedenen Lösungsmitteln, einschließlich Wasser und Alkoholen, erfolgen. Aus Verfahrens- und Umweltgründen ist Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

[0039] Die gewünschte Größe der Melamincyanurataggregate kann mit Hilfe von Vermahlen erreicht werden. Durch Vermahlen mit einer Kugelmühle können sehr feine Aggregate mit einer mittleren Größe von bis zu 0,1 µm erhalten werden.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform von diesem Verfahren ist es auch möglich, weitere funktionelle Substanzen während der Bildung des Agglomerats zuzusetzen. Diese funktionellen Substanzen können beispielsweise eine zweite Flammverzögerungskomponente, ein Synergist, ein Trennmittel, ein Stabilisator und/oder ein Pigment sein.

[0041] Auf diese Weise wird eine frei fließende Zusammensetzung bereitgestellt, die verschiedene funktionelle Substanzen, einschließlich einer zweiten Flammverzögerungskomponente, einen Synergisten, ein Trennmittel, einen Stabilisator und/oder ein Pigment, enthält. Die Vorteile sind nicht nur eine vorbestimmte Verteilung der funktionellen Substanzen, sondern auch, dass geringere Massenströme während der Herstellung einer Polymerzusammensetzung gesteuert zu werden brauchen.

[0042] Eine Polymerzusammensetzung, die Melamincyanurat enthält, wird in EP-A-0 666 259 offenbart.

[0043] Der Nachteil von solchen Polymerzusammensetzungen ist jedoch die relativ große Fluktuation in der Melamincyanuratkonzentration des Polymers.

[0044] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polymerzusammensetzungen bereitzustellen, die diesen Nachteil nicht aufweisen. Diese Aufgabe wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Melamincyanuratagglomerate erreicht. Dies gewährleistet, dass es keine Fluktuationen oder nur kaum irgendwelche Fluktuationen in der Menge des Melamincyanurats in der Polymerzusammensetzung gibt.

[0045] Ein weiterer Vorteil ist, dass eine niedrigere Melamincyanuratkonzentration verwendet werden kann, während noch gute Flammverzögerungsbeibehaltung erhalten wird.

[0046] Die Fluktuation in der Zusammensetzung kann beispielsweise mit Hilfe einer Analyse der Menge an Melamincyanurat bestimmt werden, die in einer Polymerzusammensetzung vorliegt.

[0047] Im Ergebnis wird die Fluktuation in beispielsweise einer Polyamidpolymerzusammensetzung von im Durchschnitt 10 mit Fluktuationen von $\pm 2\%$ oder mehr, bis Fluktuationen von weniger als $\pm 1\%$, vorzugsweise weniger als $\pm 0,75\%$, besonders bevorzugt weniger als $\pm 0,5\%$, vermindert.

[0048] Polymerzusammensetzungen werden als Polymerzusammensetzungen verstanden, die unter Anwendung der angeführten Agglomerate, einschließlich beispielsweise Polyamide, Polyimide, Polyester, Polystyrole, Polyurethane, Epoxidharze, Polycarbonate, Polypropylen und Gemische von diesen Materialien flammverzögernd gemacht werden können. Aus diesen Polymerzusammensetzungen können sowohl Formgegenstände, als auch Fasern und Filme, dann unter Anwendung von Techniken, die an sich bekannt sind, hergestellt werden.

[0049] Polymere werden weiterhin als Beschichtungszusammensetzungen verstanden. Diese Beschichtungszusammensetzungen können unter anderem zum Auftragen einer Beschichtung, unter anderem auf Holz, Metall, Stein, Kunststoffen, Fasern und Textil, verwendet werden.

[0050] Die Erfindung betrifft schließlich die Anwendung des Melamincyanuratagglomerats bei der Herstellung von Polymerzusammensetzungen. Vorteile davon sind die guten Dosiereigenschaften, ein niedriger Grad an Staubbildung und die hohe Schüttdichte.

[0051] Im Ergebnis von guten Dosierungseigenschaften wird eine homogenere Polymerzusammensetzung

erhalten. Dies ergibt nicht nur eine konstantere Produktqualität, sondern macht es auch möglich, den Verbrauch an Melamincyanurat zu vermindern, und dennoch gute Eigenschaften der Polymerzusammensetzung, beispielsweise Flammverzögerung, zu erhalten. Die verwendeten Testverfahren werden nachstehend beschrieben:

Lagerungsstabilität: Kugeltest

[0052] Die Lagerungsstabilität wird als die Erhöhung des vor und nach dem Kugeltest gemessenen Staubgehalts ausgedrückt. Der Staubgehalt wird mit Hilfe des so genannten Kugelstaubtests bestimmt. In diesem Test werden 50 g der zu testenden Teilchen, zusammen mit 36 Stahlkugeln (Durchmesser 15 mm, Gewicht 13,7 g), in einer Siebbodenpfanne auf einer Schüttelplatte angeordnet. Die Siebbodenpfanne muss eine kreisförmige Bewegung in der horizontalen Ebene, bei einer Frequenz von 250 Umdrehungen pro Minute bei einer Amplitude (Spitze zu Spitze) von 15 mm, machen. Die Standarddauer des Kugeltests ist 5 Minuten. Nach dem Test wird das Material auf seine Teilchengröße analysiert. Diese Analyse wird mit Hilfe von Laserbeugung (Sympatec, Deutschland) ausgeführt. Wenn die Teilchengröße zu grob für die Laserbeugungsanalyse ist, wird die Übergrößenfraktion ausgesiebt und die Teilchengröße der feinen Fraktion wird mit Hilfe von Laserbeugung bestimmt, und anschließend wird die Teilchengröße um die grobe Fraktion, die ausgesiebt wurde, korrigiert. Der Prozentsatz an Teilchen, der kleiner als 50 µm ist, bezogen auf die Ursprungsmasse der Teilchen, ist ein Maß des Staubgehalts. Je höher der Prozentsatz der Teilchen, der kleiner als 50 µm nach dem Kugelstaubtest ist, umso höher wird der Staubgehalt und umso staubiger das Produkt sein.

[0053] Die Lagerungsstabilität wird durch die Erhöhung des gemessenen Staubgehalts vor und nach dem Kugelstaubtest bestimmt. Der Unterschied im Staubgehalt ist der Prozentsatz an Teilchen mit einem Teilchendurchmesser unter 50 µm nach dem Test, minus dem Prozentsatz der Teilchen mit einem Teilchendurchmesser unter 50 µm vor dem Test. Je höher der Unterschied im Staubgehalt, umso niedriger die Lagerungsstabilität.

Fließeigenschaften gemäß dem Klein-Verfahren

[0054] Die Fließeigenschaften werden unter Anwendung des Gefäßverfahrens von Klein in Klein: Seifen, Öle, Fette, Wachse, 94, 849 (1968) bestimmt. Dies ist ein Verfahren, das eine Reihe von Überflussgefäßen verwendet, worin jedes eine andere Öffnung im Boden aufweist. Das zu testende Material wird zu dem Gefäß gegeben und der Überfluss aus der Öffnung in dem Boden des Gefäßes wird untersucht. Die Qualifizierung der Fließeigenschaften bzw. Rieseigenschaften wird durch die kleinste Öffnung, durch die das Pulver noch fließen kann, bestimmt. Das Material mit den besten Fließeigenschaften hat die geringste Qualifizierung; d.h. 1 (siehe Tabelle 1). Materialien in den bezifferten Klassen 1–4 werden gewöhnlich als frei fließend oder rieselfähig bezeichnet.

Tabelle 1: Fließeigenschaften gemäß dem Klein-Verfahren

Fließwert Nr.	Fluss durch Öffnung mit einem Durchmesser von: [mm]	Qualifizierung der Fließeigenschaften
1	2,5	sehr gut
2	5,0	gut
3	8,0	mehr als hinreichend
4	12,0	hinreichend
5	18,0	mangelhaft
6	nicht durch Nr. 5	schlecht

Staubverhalten: Heubach-Test

[0055] Das Staubverhalten wird unter Anwendung des Staubmeters von Heubach (Langelsheim, Deutschland) bestimmt. Diese Apparatur wird zum Bestimmen des Staubverhaltens in einer vom Hersteller vorgeschriebenen Weise verwendet. Dies ist ein Verfahren, in dem das zu testende Material in einer rotierenden

Trommel in Bewegung gehalten wird. Der feine Staub wird durch einen horizontalen Luftstrom (0,04 m/s) weggesaugt und auf einem Filter gesammelt. Die Staubmenge auf dem Filter ist ein Maß der Staubigkeit des Produkts.

Schüttdichte

[0056] Die Schüttdichte wird durch ruhiges Befüllen eines Zylinders mit festgesetztem Volumen mit einem gesiebten Pulver bestimmt. Das Pulvergewicht, das der Zylinder halten kann, wird dann in die Schüttdichte in Gramm pro Liter umgewandelt. Gemessen gemäß ASTM D Standard 1895-89 (Verfahren A).

Teilchengröße

[0057] Die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung werden mit Hilfe von Laserbeugung (Sympatec, Deutschland) bestimmt. Für einige Teilchen, die zu groß sind, um Laserbeugung zu erlauben, werden die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung durch eine Siebanalyse gemäß DIN 66165 bestimmt.

[0058] Die Erfindung wird mit Bezug auf die nachstehenden Beispiele erläutert.

Vergleichsversuch A

[0059] 160,6 kg Melamin, 165 kg Cyanursäure und Wasser von 80°C werden in Kontakt gebracht und mit einem Paddelmischer (2 m³) vermischt. Nach Vermischen von 2 Stunden und Reaktion bei 80°C werden 50 Gewichtsprozent Melamincyanurataufschlammung gebildet. Das Wasser wird durch Verdampfung in 6 Stunden bei 250 mbar entfernt. Das erhaltene Produkt besteht aus Melamincyanurataggregaten mit einem Trockestoffgehalt von 99,8 %. Die mittlere Teilchengröße der Aggregate ist 980 µm mit einer Schüttdichte von 725 kg/m³. Die Fließeigenschaften, die gemäß dem Klein-Verfahren gemessen werden, weisen aus: Fließwert Nr. 2.

[0060] Unter Anwendung eines ZSK-58-Extruders wird das Melamincyanurat in PA 6 bei einer Temperatureinstellung von 260°C compoundiert. Nach Compoundieren werden Granulate spritzgießgeformt, unter Bildung von PA-6-Formgegenständen: Platten mit Abmessungen von 80 × 80 × 1 mm. Die Schmelztemperatur während des Spritzgießformens ist 275°C, die Formtemperatur ist 85°C. Der Formgegenstand enthält weiße Punkte, die visuell auf der Oberfläche beobachtet werden können. Von den weißen Punkten wird gefunden, dass sie Abmessungen zwischen 70 und 1000 µm aufweisen können. Röntgenbeugungs- und Elektronenmikroskopanalyse haben nachgewiesen, dass die weißen Punkte Melamincyanurataggregate darstellen. Dies ist Melamincyanurat-Ausgangsmaterial, das nicht ausreichend homogen während des Compoundierens dispergiert wurde. Diese sichtbaren Punkte sind ein Hauptnachteil für Formgegenstände, die in der elektrischen und elektronischen Industrie verwendet werden, wo das Aussehen der Formgegenstände sowie deren Oberflächeneigenschaften von großer Wichtigkeit sind.

Vergleichsversuch B

[0061] Melamincyanurataggregate mit einer mittleren Teilchengröße von 1000 µm von Vergleichsversuch A werden, unter Anwendung einer Nagelmühle, vermahlen, um ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 4 µm zu erhalten, auch als „d50“ bezeichnet. Die Werte für dieses Material werden in Tabelle 2 angegeben.

[0062] Der gemäß Heubach, 50 Liter, gemessene Staubgehalt ist 2200 mg/m³. Das Melamincyanuratpulver hat schlechte Fließeigenschaften (gemäß Klein). Der Fließwert ist Nr. 6. Während des Compoundierens werden die schlechten Fließeigenschaften in schlechten Dosiereigenschaften auf einem Werner & Pfleiderer ZSK58-Doppelschneckenextruder aufgezeigt. Das Melamincyanurat wird zu einem ZSK-58-Extruder druckgespeist und in Polyamid-6 bei einer Temperatur von 260°C compoundiert. Nach Compoundieren werden Granulate spritzgießgeformt, unter Bildung von PA-6-Formgegenständen: Die Schmelztemperatur während des Spritzgießformens ist 275°C, die Formtemperatur ist 85°C. Die Formgegenstände (Platten mit Abmessungen 80 × 80 × 1 mm) hatten gutes visuelles Aussehen. Keine weißen Punkte werden beobachtet.

Vergleichsversuch C

[0063] Die Fließeigenschaften eines kommerziell erhältlichen Materials („MC410“, Nissan) werden bestimmt und mit dem erfindungsgemäßen Material verglichen. Obwohl von diesem Material gefunden wurde, dass es gutes Fließverhalten aufweist, enthält es viel Staub, was vom Handhabungs- und professionellen Hygiene-

standpunkt aus unerwünscht ist. Die gemessenen Parameter sind in Tabelle 2 ausgeführt.

Beispiel I

[0064] Während des Sprühtrocknens gemäß der Erfindung wird eine Aufschlämmung, die 40 % Melamincyanurataggregate, wie in Vergleichsversuch B erhalten, in einer wässrigen Lösung mit Polyvinylalkohol (0,20 % Mowiol® 40-88, Clariant), [Fig. 1; Fluss (1)], enthält, in einen Sprühturm (7) über einen Scheibenzerstäuber von 7 inch, Geschwindigkeit $N = 11000$ U/min, herunter zu einer Sprühzone (2) gesprüht und in einem Luftstrom (5) getrocknet. Nach Trocknen enthalten die sprühgetrockneten Agglomerate 0,5 % Polyvinylalkohol, bezogen auf die Gesamtmasse. Sprühgetrocknetes Melamincyanuratagglomerat wird in einem Behälter oder in einer Wirbelschicht (3) gesammelt und klassifiziert. Dies beinhaltet die Trennung des Melamincyanuratagglomerats mit der kleinsten mittleren Teilchengröße und ihre Zurückführung (4) zu der Sprühzone des Sprühtrockners. Agglomerate mit der richtigen mittleren Größe (6) werden verworfen und verpackt.

[0065] Die Agglomerate, die zu (4) zurückkehren, werden erneut mit der gesprühten Aufschlämmung in der Sprühzone (2) in Kontakt gebracht. Die zurückgekehrten Agglomerate haben einen mittleren Durchmesser von weniger als 50 μm .

[0066] Die anderen Bedingungen sind wie nachstehend:

Lufteinlasstemperatur 230°C, Luftauslasstemperatur 92°C, Aufschlämmungstemperatur 23°C, Durchsatz: 60 kg Melamincyanuratagglomerat („Trockenstoff“) pro Stunde.

Tabelle 2: Vergleich von Standard-Melamincyanurataggregaten und Melamincyanuratagglomeraten gemäß der Erfindung

Material von ...		Vergleichs- versuch B	Vergleichs- versuch C	Beispiel I
Organisches Hilfsmaterial		keines	nd	Polyvinyl- alkohol*
Menge an Hilfsmaterial in Endprodukt	%	0	nd	0,5
Teilchendurchmesser, $d_{10\#}$	μm	nd	26	68
Teilchendurchmesser, Mittelwert d_{50}	μm	4**	68	163***
Teilchendurchmesser, $d_{99\#\#}$	μm	50	238	952
Fraktion von Teilchen, kleiner als 50 μm	Gew. %	99	32	3,7
Schüttdichte	kg/m^3	260	517	610
Fließwert (Klein-Test)	Nr.	6	2	2
Staubgehalt (Heubach, 50 l)	mg/m^3	2200	4625	1520

*MOWIOL 40-88

**Aggregate

***Agglomerate, die aus Aggregaten mit einer mittleren Größe von 4 μm zusammengesetzt sind

Durchmesser, bei dem 10 % der Teilchen einen Durchmesser, kleiner als dieser d_{10} -Wert haben

Durchmesser, bei dem 99 % der Teilchen einen Durchmesser, kleiner als dieser d_{99} -Wert haben

nd: nicht bestimmt

Beispiel II

[0067] Melaminpolyphosphat (M200, DSM Melapur®) wird aus wässriger Aufschlämmung (40 % Feststoffe), die 1,6 % Polyvinylalkohol (MOWIOL 40-88) enthält, sprühgetrocknet, unter Bildung von Agglomeraten mit einer mittleren Teilchengröße von 315 μm . Die Agglomerate haben gutes Fließverhalten, Nr. 2.

[0068] Die Agglomerate werden mit Hilfe einer gravimetrischen Dosierapparatur (Colortronic, Doppelschnecke, mit vertikalem Rührer) bei einem Durchsatz von 50 kg/Stunde dosiert. Die tatsächlich dosierte Menge wird unter Anwendung einer Waage (Mettler Toledo, Gewichtsbereich 30 kg, Auflösung 0,1 g) verfolgt. Die tatsächlich dosierte Menge und somit der tatsächliche Durchsatz wird jede Sekunde bestimmt. Die Dosierungsgeschwindigkeit wird auf der Grundlage der Streuung (2σ) in den gemessenen Durchsatzwerten bestimmt. Aufgrund ihres frei fließenden Charakters können die Agglomerate in einer sehr konstanten Weise dosiert werden.

Die Streuung (2σ) ist $\pm 0,7\%$

Vergleichsversuch D

[0069] Melaminpolyphosphat (M200, DSM Melapur®) mit einer mittleren Teilchengröße von $10\ \mu\text{m}$, Fließzahl Nr. 6, wird dem in Beispiel II verfolgten Dosiertest unterzogen. Aufgrund des schlechten Fließverhaltens des Pulvers verläuft das Dosieren bei den gleichen Einstellungen nicht in konstanter Weise, was sich in großer Variation des Durchsatzes der Apparatur zeigt. Die Streuung (2σ) ist $\pm 26\%$.

Beispiel III

[0070] Magnesiumhydroxid (Magnifin H5, Albermarle) wird in wässrige Aufschlämmung, die 35 % Magnesiumhydroxid und 1,75 Polyvinylalkohol (MOWIOL 8-88) enthält, eingeführt und sprühgetrocknet. Die erhaltenen Agglomerate enthalten 5 % Polyvinylalkohol und haben eine mittlere Teilchengröße von $280\ \mu\text{m}$. Die Agglomerate haben ausgezeichnetes Fließverhalten: Fließzahl Nr. 2, gemäß dem Klein-Verfahren. Die Staubzahl ist $1680\ \text{mg/m}^3$ (Heubach-Test, 50 l).

Vergleichsversuch E

[0071] Mit Hilfe eines ZSK30-Doppelschneckenextruders (Krupp Werner & Pfleiderer) wird ein Melamincyanuratagglomerat mit einer Teilchengröße, $d_{50} = 710\ \mu\text{m}$, das 11 % Bindemittel (Polyvinylalkohol MOWIOL 8-88) enthält, in NYLON 6 (Akulon K122, DSM) bei einer Temperatureinstellung von 260°C verarbeitet. Nach Compoundieren wird das erhaltene Granulat spritzgießgeformt, zur Bildung von Stäben, mit den Abmessungen $125 \times 13 \times 0,8\ \text{mm}$. Diese Stäbe werden 168 Stunden bei 70°C konditioniert. Dann wird die Flammverzögerung in 25-fach, gemäß dem vertikalen Verbrennungstest UL-94V von Underwriters Laboratories, bestimmt.

[0072] Bei diesem Test wird die Verbindung auf der Grundlage der vorstehend erwähnten Melamincyanuratagglomerate 12 V-0-Klassifizierungen und 13 V-2-Klassifizierungen bewertet, verglichen mit 25-mal V-0 für den Bezug auf der Grundlage des Materials von Beispiel I. Die Flammverzögerung wird durch das Vorliegen einer überschüssigen Menge an Hilfsmaterial negativ beeinflusst.

Patentansprüche

1. Frei fließendes Melamincyanuratagglomerat gegen Flammenwirkung, enthaltend Melamincyanurataggregat mit einer mittleren Größe zwischen $0,1$ und $50\ \mu\text{m}$, die mit Hilfe eines Hilfsmaterials aneinander gebunden sind, das, bezogen auf das Gesamtgewicht des Agglomerats, in einer Konzentration zwischen $0,1$ und 10 Gewichtsprozent vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Hilfsmaterial aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylcaprolactam, ausgewählt ist.

2. Melamincyanuratagglomerat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte des Agglomerats zwischen 400 und $1500\ \text{kg/m}^3$ liegt.

3. Melamincyanuratagglomerat nach Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Größe des Agglomerats zwischen 250 und $1500\ \mu\text{m}$ liegt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Agglomerats nach einem der Ansprüche 1–3, wobei eine Aufschlämmung, die Melamincyanurataggregat und ein Hilfsmaterial enthält, sprühgetrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Agglomerate, die aus der sprühgetrockneten Aufschlämmung gebildet werden, wiederum mit der sprühgetrockneten Aufschlämmung in Kontakt gebracht wird, und dass das Hilfsmaterial ein organisches Hilfsmaterial mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt höher als 40°C ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Größe der Agglomerate, die wiederum mit der sprühgetrockneten Aufschlämmung in Kontakt gebracht werden, geringer als $150\ \mu\text{m}$ ist.

6. Verwendung eines frei fließenden Melamincyanurats nach einem der Ansprüche 1–3 bei der Herstellung von Polymerzusammensetzungen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

