PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08K 13/04 // (C08K 13/04, 5:521, 7:14) | **A1**

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/09344**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. März 1996 (28.03.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03529

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. September 1995 (08.09.95)

(30) Prioritätsdaten:
A 1785/94 21. September 1994 (21.09.94) AT

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: CHEMIE LINZ GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HORACEK, Heinrich [AT/AT]; Am Wiesenrain 1, A-4040 Linz (AT). RITZBERGER, Klaus [AT/AT]; Edelweißstrasse 13, A-4072 Alkoven (AT). REICHENBERGER, Rudolf [AT/AT]; Angererhofweg 14, A-4030 Linz (AT). PRINZ, Christian [AT/AT]; Gewerbegasse 8, A-4060 Leonding (AT).

(74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: FLAMEPROOF, GLASS FIBRE-REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOUND WITH MELAMINE OR MELEM PHOSPHORIC ACID REACTION PRODUCTS AS FLAME RETARDANTS

(54) Bezeichnung: FLAMMFESTE, GLASFASERVERSTÄRKTE POLYAMIDHARZMASSE MIT MELAMIN- ODER MELEM-PHOSPHORSÄURE-UMSETZUNGSPRODUKTEN ALS FLAMMHEMMER

(57) Abstract

The invention concerns a flameproof, glass fibre-reinforced polyamide resin compound with 10 to 40 wt.% melamine or melem phosphoric acid reaction products or mixtures thereof as flame retardants and with 10 to 60 wt.% glass fibres.

(57) Zusammenfassung

Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse, mit 10 bis 40 Gew.-% an Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten oder Gemische davon als Flammhemmer und mit 10 bis 60 Gew.-% an Glasfasern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse mit Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten als Flammhemmer

Flammhemmer für glasfaserverstärkte Polyamidharzmassen sind bereits bekannt. So werden im industriellen Maßstab beispielsweise roter Phosphor oder halogenhaltige Flammhemmer zur Flammfestausrüstung von glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen eingesetzt.
Diese Flammhemmer weisen jedoch entscheidende Nachteile auf, da beispielsweise die halogenhaltigen Flammhemmer im Brandfall, besonders bei längeren Bränden toxische und korrosive Verbindungen, wie Dioxine oder Halogenwasserstoffe, freisetzen und roter Phosphor bei der Verarbeitung Phosphin bildet und weiters zu Endprodukten mit einer starken roten bis dunkelbraunen Eigenfarbe führt.
Geeignete halogenfreie Flammhemmer für nicht glasfaserverstärkte Polyamidharzmassen, wie Melamincyanurat weisen wiederum den Nachteil auf, daß sie bei glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen keine ausreichende Flammhemmung erzielen. Es war somit erforderlich, Flammhemmer zu finden, die auch in glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen eine ausreichende Flammhemmung bewirken und im Brandfall keine korrosiven und toxischen Verbindungen abgeben.
Die Verwendung von Melaminphosphat, sowie von kondensierten Melaminphosphaten, wie etwa Dimelaminpyrophosphat zur Flammhemmung von anderen Kunststoffen als Polyamiden ist bereits aus mehreren Literaturstellen bekannt. So ist beispielsweise in US 4 010 137 die Verwendung dieser Flammhemmer bei Polyolefinen und in US 3 915 777 die Verwendung für Beschichtungen beschrieben. Aus Chem. Abstr. Vol 89: 111478 ist weiters bekannt, daß Melaminphosphat, das durch Wasserabspaltung in Dimelaminpyrophosphat überführt werden kann, bei einem mit Kalziumsilikat gefüllten, jedoch nichtglasfaserverstärkten Polyamid als Flammhemmer eingesetzt werden kann. Die Verwendung von Melaminphosphat, sowie von kondensierten Melaminphosphaten, wie etwa Dimelaminpyrophosphat in unverstärkten Polyamiden führt aber, wie Ver-

gleichsversuche zeigten, zu völlig unbefriedigenden Resultaten in Bezug auf die Flammwidrigkeit, da die gewünschte Brandklasse V-O nicht erreicht wurde.
Obwohl Melamin- oder Melemphosphat, sowie kondensierte Melamin- oder Melemphosphate, wie z. B. Dimelaminpyrophosphat bei der Flammfestausrüsung von nicht glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen keine befriedigenden Ergebnisse liefern, wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß Polyamidharzmassen die diese Verbindungen in Kombination mit Glasfasern enthalten, eine sehr gute Flammwidrigkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie 10 bis 40 Gew.% an Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten oder Gemische davon als Flammhemmer und10 bis 60 Gew.% an Glasfasern enthält.

Erfindungsgemäß flammfest ausgerüstete Polyamidharzmassen können sowohl Homo- als auch Copolyamidharzmassen sein.
Polyamide werden beispielsweise durch Polymerisation eines Lactams, einer Aminosäure oder durch Polykondensation eines Diamins und einer Dicarbonsäure erhalten. Beispiele für geeignete Polyamide sind etwa solche, die durch Polymerisation von ε-Caprolactam, Aminocapronsäure, 7-Aminoheptansäure, 11-Aminoundecansäure, 9-Aminononansäure und α-Pyrrolidon, α-Piperidon erhalten werden, oder Polymere, die durch Polykondensation eines Diamins, wie etwa Hexamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Undecanmethylendiamin, Dodecanmethylendiamin und m-Xylylendiamin mit einer Dicarbonsäure wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, einer zweibasischen Dodecansäure und Glutarsäure oder durch Copolymerisation derselben, erhalten werden.
Dies sind beispielsweise Poly-ε-caprolactam (Nylon 6), Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 6/6), Polyhexamethylenazelainsäureamid (Nylon 6/9), Polyhexamethylensebacinsäureamid (Nylon 6/10), Polyhexamethylendodecandisäureamid (Nylon 6/12), Polypyrrolidon (Nylon 4), Polycaprylactam (Nylon 8), Poly(ω-aminoundecansäure) (Nylon 11), Poly(ω-dodecanlactam) (Nylon 12), und deren Copolyamide und Terpolyamide wie zum Beispiel Nylon 6/66, Nylon 6/12, Nylon

6/6T, wobei T Terephthalsäure bedeutet, Nylon 66/BAC 6, wobei BAC 1,3 - oder 1,4- bis-Aminocyclohexan bedeutet, Nylon 6/66/12 und Nylon 6/610/PACM10, wobei PACM 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bedeutet.

Bevorzugte Polyamide sind Nylon 6, Nylon 6/6, Nylon 6/10, Nylon 6/12, Nylon 11 und Nylon 12. Besonders bevorzugt sind Nylon 6 und Nylon 6/6.

Die Polyamidharzmasse kann dabei auch aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Polyamiden bestehen. Weiters kann die Polyamidharzmasse zusätzliche Harze, wie etwa Polyester, Polyolefine, ABS, Acrylnitril-Styrol-Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, EPDM-Kautschuk oder andere Kautschuke enthalten.
Die flammfest auszurüstende Polyamidharzmasse weist einen Gehalt von 10 - 60 Gew.%, bevorzugt von 15 - 50 Gew.% an Glasfasern auf. Die Glasfasern können in Form von Kurzglasfasern, als Langglasfasern oder aber auch in Form von Glasfasermatten eingesetzt werden.
Die Fasermatten können dabei aus Schnittfasern mit 10 bis 250 mm Länge oder aus zu einem Vlies abgelegten Endlosfäden bestehen, wobei die Fasern und Fäden sowohl in Wirrlage als auch gerichtet vorliegen können.
Es ist jedoch auch möglich andere Faserarten, wie etwa Kohlenstoffasern oder Aramidfasern, zur Verstärkung der Polyamidharzmasse zu verwenden. Bevorzugt werden Glasfasern, besonders bevorzugt Kurzglasfasern verwendet.
Die glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse weist weiters 10 - 40 Gew.%, bevorzugt 15 - 35 Gew.%, an Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten oder Gemische davon als Flammhemmer auf.

Als Flammhemmer für glasfaserverstärkte Polyamidharzmassen eignen sich demnach Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukte oder Gemische davon.
Unter Melamin- bzw. Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukte sind dabei Verbindungen zu verstehen, die durch Umsetzung von Melamin bzw. Melem mit Phosphorsäure erhalten werden, wobei das Verhältnis von Melamin bzw. Melem zu Phosphorsäure variiert.
Ausgehend von einem Melamin- bzw. Melem-Phosphorsäure-Verhältnis von 1 : 1, können somit durch Verwendung eines Melamin- bzw. Melem- oder eines

Phosphorsäureüberschusses unterschiedliche Verbindungen erhalten werden. Beispiele dafür sind Melaminphosphat, Melemphosphat, Melempyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat, Dimelaminphosphat oder Melaminpolyphosphate.
Die Melamin- bzw. Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukte können jedoch nicht nur als Einzelverbindung oder als Gemisch mehrerer Einzelverbindungen zur Flammfestausrüstung der glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen eingesetzt werden, es kann auch ein Gemisch von einer oder mehreren durch die Umsetzung von Melamin bzw. Melem und Phosphorsäure erhaltenen Einzelverbindungen mit unumgesetztem Melamin bzw. Melem oder mit unumgesetzter Phosphorsäure verwendet werden.

Bevorzugt werden Melaminphosphat, Melaminpyrophosphate und Melaminpolyphosphate, sowie Gemische davon, besonders bevorzugt Dimelaminpyrophosphat als Flammhemmer für glasfaserverstärkte Polyamidharzmassen verwendet.

Die oben angeführten Verbindungen sind bereits aus der Literatur bekannt, so kann etwa die Herstellung von Dimelaminpyrophosphat und Melaminphosphat beispielsweise analog EP 0 413 376 erfolgen.

Die erfindungsgemäße Polyamidharzmasse kann gegebenenfalls noch weitere Flammhemmer, bevorzugt halogenfreie Flammhemmer enthalten. Beispiele für geeignete Koflammhemmer sind Zinkborat, Zinkphosphat, Melaminsulfat oder Ammoniumpolyphosphat.
Der erfindungsgemäßen Polyamidharzmasse können außerdem übliche Additive wie Gleitmittel, Dispergiermittel und Haftvermittler zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten die Polyamidharze zusätzlich Dispergiermittel, wie etwa Stearate, Phosphonate, Fettsäureamide oder Aerosile.

Die Herstellung der flammfesten, glasfaserverstärkten Polyamidharzmasse erfolgt durch die in der Kunststoffindustrie üblichen Verarbeitungstechniken, wie etwa Vermischen des auszurüstenden Polyamids mit den Glasfasern und dem Flammhemmer, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren der oben erwähnten Koflammhemmern und Additiven, in den gewünschten Gewichtsverhältnissen, Aufschmelzen des Gemisches und anschließender Granulierung. Zur

Durchführung des Verfahrens eignen sich in der Kunststoffindustrie übliche Vorrichtungen wie etwa Schneckenextruder, Strangpressen, Kneter, wie etwa Buss- oder Brabenderkneter, oder Spritzgußmaschinen.

Damit in der fertigen Polyamidharzmasse Dimelaminpyrophosphat als Flammhemmer enthalten ist, ist es möglich, direkt Dimelaminpyrophosphat zuzumischen.
Es ist jedoch auch möglich, Dimelaminpyrophosphat in situ aus Melaminphosphat herzustellen. Dazu werden in einen Zweischneckenextruder mit Dosierstellen für das Polyamid, die Glasfasern und den Flammhemmer der Reihe nach und im gewünschten Gewichtsverhältnis das auszurüstende Polyamid, Melaminphosphat und die Glasfasern zudosiert.
Kurz vor dem Ende des Zweischneckenextruders erfolgt eine Vakuumentgasung, wodurch Melaminphosphat zu Dimelaminpyrophosphat unter Wasserabspaltung kondensiert und das extrudierte Polyamid Dimelaminpyrophosphat enthält.
Bei der Vakuumentgasung müssen etwa 4,2 Gew.% an Wasser, bezogen auf Melaminphosphat, aus dem Melaminphosphat entfernt werden, wozu ein Vakuum von mindestens 250 mbar erforderlich ist. Zur Erzielung des benötigten Grob-Vakuums eignen sich am besten Flüssigkeitsring-, Hubkolben-, Membran- und Drehschieber-Vakuumpumpen. Die Temperatur bei der Vakuumentgasung liegt dabei bevorzugt 10 bis 30 °C über der Extrusionstemperatur des zu verarbeitenden Polyamides.

Die erfindungsgemäße Polyamidharzmasse weist die Brandklasse V-O nach UL (Underwriter Laboratories) 94 auf. Ein Vorteil ist ein stark intumeszierendes Verhalten der Polyamidharzmasse. Weiters sind die mechanischen Eigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Flammhemmern flammfest ausgerüsteten Polyamide mit denen mit aus dem Stand der Technik bekannten Flammhemmern, beispielsweise mit halogenhaltigen oder mit rotem Phosphor, ausgerüsteten Polyamide vergleichbar bzw. teilweise sogar verbessert.

Die mit den erfindungsgemäßen Flammhemmern ausgerüsteten glasfaserverstärkten Polyamidharzmassen eignen sich deshalb beispielsweise zur Herstellung von Formkörpern, die in der Elektro- oder Elektronikindustrie eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

Polyamid 6/6	Durethane A 31 (Fa. Bayer)
Polyamid 6	Ultramid B4 (Fa. BASF)
Kurzglasfasern mit 4,5 mm Länge	P 327 (Fa. Vetrotex)
Kurzglasfasern mit 4,5 mm Länge	CS 300 (Fa. Vitrofil)
Melaminphosphat	Fa. Chemie Linz
Dimelaminpyrophosphat	Fa. Chemie Linz
Comperlan (Fettsäurealkylolamid)	Fa. Henkel

Beispiele 1 - 15

Auf einem Zweischneckenextruder der Fa. Leistritz wurde durch Kaltabschlag ein Granulat aus Polyamid mit Glasfasern und Dimelaminpyrophosphat gewonnen. Der Zweischneckenextruder war mit 3 Dosierstellen für Kunststoffgranulat, für Flammhemmerpulver und für Glasfasern ausgerüstet. Die Extrusionstemperaturen betrugen 270 bis 300°C die Durchsätze lagen zwischen 1 bis 10 kg/h.
Die erhaltenen Granulate wiesen ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l auf und wurden anschließend auf einer Spritzgußmaschine der Fa. Arburg zu Testkörpern verspritzt, die hinsichtlich ihres Brandverhaltens nach UL94 und ihrer mechanischen Eigenschaften geprüft wurden. Alle Testkörper erreichten dabei die Brandklasse V-0 nach UL-94.

Weiters wurden verschiedene Vergleichsversuche durchgeführt:

V-1: Polyamid 6/6, das 25 Gew.% Kalziumsilikat (NYAD G20544, Fa. Nyco) anstelle von Glasfasern enthielt, wurde mit 25 Gew.% Dimelaminpyrophosphat als Flammhemmer versetzt.

V-2: Polyamid 6/6 mit 25 Gew.% an Glasfasern wurde mit 25 Gew.% Melamincyanurat als Flammhemmer versetzt.

V-3: Polyamid 6/6 mit 25 Gew.% an Glasfasern wurde mit 9 Gew.% an rotem Phosphor als Flammhemmer versetzt.

V-4: Polyamid 6/6 mit 25 Gew.% an Glasfasern wurde mit 18 Gew.% Dechlorane 602 (Fa. Occidental Chemical Corp.) und 6 Gew.% an Antimontrioxid (Blue Star, Fa. BBU) als Flammhemmer versetzt.

V-5: Polyamid 6/6 mit 0 Gew.% an Glasfasern wurde mit 10 Gew.% an Dimelaminpyrophosphat als Flammhemmer versetzt.

Die jeweilige Zusammensetzung der Polyamidharzmassen, sowie die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

Es werden folgende Abkürzungen verwendet.

Polyamid:	PA
Glasfasern Fa. Vitrofil:	CS300
Glasfasern Fa. Vetrotex:	P327
Flammhemmer:	FH
Koflammhemmer:	KFH
Dimelaminpyrophosphat:	DMPP
Dispergierhilfe:	DH

Tabelle 1

Glasfaserverstärkte Polyamide der Brandklasse V-0 nach UL-94 (1,6 mm Probekörper) mit 25 % Glasfasern (GF) und DMPP als Flammhemmer

Bsp.	Polyamid	GF	FH	KFH	DH
1	PA 6/6	CS300	30 %	-	-
2	PA 6	CS300	30 %	-	-
3	PA 6/6	CS300	30 %	-	1 % Zn-Stearat
4	PA 6/6	CS300	25 %	5 % Zn-borat	0,5 % Zn-Stearat
5	PA 6/6	P327	20 %	5 % Zn-borat	-
6	PA 6	P327	20 %	5 % Zn-borat	-
7	PA 6	P327	20 %	5 % Zn-borat	1 % Aerosil
8	PA 6/6	P327	20 %	5 % Zn-borat	0,5 % Comperlan
9	PA 6	P327	20 %	5 % Zn-Phosphat	-
10	PA 6	P327	20 %	5 % Zn-Phosphat	0,5 % Comperlan
11	PA 6/6	P327	20 %	5 % Zn-borat	1 % Zn-Stearat
12	PA 6/6	P327	20 %	5 % Zn-borat	0,5 % Comperlan
13	PA 6/6	P327	30 %	-	0,5 % Comperlan
14	PA 6/6	P237 15 %	30 %	-	-
15	PA 6/6	P237 50 %	15 %	-	1 % Comperlan

Die Polyamide gemäß Beispiel 1 - 13 enthielten jeweils 25 Gew.% an Glasfasern, in Beispiel 14 wurden 15 Gew.% und in Beispiel 15 wurden 50 Gew.% an Glasfasern verwendet. Alle Proben erzielten die Brandklasse V-0.

Bsp.	Polyamid	GF	FH	UL 94
V-1	PA 6/6	Ca-Silikat 25 %	25 %	V-1
V-2	PA 6/6	P237 15 %	25 % Melamin-Cyanurat	V-1
V-3	PA 6/6	P237 25 %	9 % roter Phosphor	V-0
V-4	PA 6/6	P237 25 %	*	V-0
V-5	PA 6/6	0	10 % DMPP	V-2

* 18 % Dechlorane 602 + 6 % Antimontrioxid

Tabelle 2

Es wurden folgende mechanische Eigenschaften überprüft:
Schlagzähigkeit (SZ) nach DIN 53453, Kerbschlagzähigkeit (KSZ), Zugfestigkeit (ZF) und Dehnung (D) nach DIN 53455, E-Modul nach DIN 53452/57 und Biegefestigkeit (BF) nach DIN 53452/57.

Bsp.	SZ [kJ/m²]	KSZ [kJ/m²]	D [%]	E-Modul [MPa]	BF [MPa]	ZF [MPa]
1	30	6	3	8000	160	130
2	35	7	2,5	6500	150	110
3	40	7	3	8000	170	130
4	35	8	3	9000	165	135
5	30	8	3	8500	170	125
6	30	7	2,5	8000	160	120
7	35	7	2,5	7500	155	130

Bsp.	SZ [kJ/m²]	KSZ [kJ/m²]	D [%]	E-Modul [MPa]	BF [MPa]	ZF [MPa]
8	40	10	3	9000	165	130
9	45	9	2,5	7000	150	120
10	35	8	2,5	7000	160	120
11	40	6	3	8500	180	140
12	40	7	3	9000	190	130
13	35	9	3	9000	185	135
14	30	5	4	6500	150	100
15	55	10	2	16000	250	230
V1	45	4	3	8000	150	80
V2	4,5	-	3	5000	110	70
V3	45	11	3	8500	120	70
V4	32	5	2	8500	150	130

Beispiel 16

Auf einem Zweischneckenextruder wurde Polyamid 6/6 der Fa. Bayer mit der Markenbezeichnung Durethane A31 in Granulatform in Schuß 1 zudosiert. In Schuß 4 wurde die Flammhemmerzugabe durchgeführt. Als Flammhemmer wurde Melaminphosphat der Fa. Chemie Linz GmbH verwendet. In Schuß 6 erfolgte die Glasfaserzugabe. Die Vakuumentgasung erfolgte in Schuß 8. Das Temperaturprofil wurde so gewählt, daß bei der Dosierung von Polyamid 270°C, bei der Vakuumabsaugung 280°C und an der Düse 260°C vorlagen. Der Durchsatz betrug 5 kg/h. Der extrudierte Strang wurde zwecks Kühlung durch ein Wasserbad geführt und in einem Kaltabschlag zu Zylindergranulat zerkleinert, das ein Schüttgewicht größer 600 g/l aufwies. Dieses Granulat wurde entweder zu Platten verpreßt oder in einer Spritzgußmaschine zu Platten verspritzt. Die so hergestellten Prüfkörper weisen die Brandklasse V-O nach UL94 und ausreichende mechanische Eigenschaften auf.

Beispiel 17:

Polyamid 6/6 wurde auf einem Zweischneckenextruder mit 25 Gew.% an Glasfasern P237 und 20 Gew.% eines Melamin-Phosphorsäureumsetzungsproduktes mit einem Melamin/Phosphorsäure-Verhältnis von 2 : 1 analog Beispiel 1 - 15 zu Granulat verarbeitet, das zu Platten von 1,6 mm Dicke verspritzt wurde.
Der UL94 Brandtest ergab eine V - O Einstufung der Probenkörper.
Die Herstellung des Umsetzungsproduktes erfolgte durch Reaktion von Melamin und Phosphorsäure im entsprechenden Gewichtsverhältnis in Gegenwart von Wasser und anschließendem Eindampfen des Reaktionsgemisches.
Nach dem Eindampfen wurde das so erhaltene Umsetzungsprodukt 3 Stunden bei 250°C gelagert und in der beschriebenen Weise zur Flammfestausrüstung eingesetzt.

Beispiel 18:

Analog Beispiel 17 wurde Polyamid 6/6 mit 25 Gew.% an Glasfasern P237 und 30 Gew.% eines Melamin-Phosphorsäureumsetzungsproduktes mit einem Melamin/Phosphorsäure-Verhältnis von 1 : 2 zu Granulat und anschließend zu Platten verarbeitet.
Es wurde wiederum die Brandklasse V - O nach UL94 erreicht.

Patentansprüche

1. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 40 Gew.% an Melamin- oder Melem-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten oder Gemische davon als Flammhemmer und 10 bis 60 Gew.% an Glasfasern enthält.

2. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Melaminphosphat, Melaminpyrophosphate oder Melaminpolyphosphate oder Gemische davon als Flammhemmer enthält.

3. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Dimelaminpyrophosphat als Flammhemmer enthält.

4. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 15 - 35 Gew.% an Flammhemmer enthält.

5. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche Koflammhemmer enthält.

6. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Koflammhemmer Zinkborat, Zinkphosphat, Melaminsulfat oder Ammoniumpolyphosphat verwendet werden.

7. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche übliche Additive enthält.

8. Flammfeste, glasfaserverstärkte Polyamidharzmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Stearate, Phosphonate, Fettsäureamide oder Aerosil als Dispergiermittel enthält.

9. Verfahren zur Herstellung einer flammfesten, glasfaserverstärkten Polyamidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyamid mit Glasfasern und mit dem Flammhemmer, sowie gegebenenfalls mit zusätzlichen Koflammhemmern und Addtitiven, im gewünschten Gewichtsverhältnis vermischt wird, das Gemisch aufgeschmolzen und zu Granulat oder zu Formkörpern für die Elektro- oder Elektronikindustrie verarbeitet wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer flammfesten, glasfaserverstärkten Polyamidharzmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Zweischneckenextruder Polyamid mit Glasfasern und Melaminphosphat, sowie gegebenenfalls mit zusätzlichen Koflammhemmern und Additiven, vermischt und aufgeschmolzen wird, worauf die so erhaltene Polymerschmelze vor Austritt aus dem Zweischneckenextruder einer Vakuumentgasung unterzogen wird, sodaß Melaminphosphat unter Wasserabspaltung zu Dimelaminpyrophosphat kondensiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat l Application No
PCT/EP 95/03529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K13/04 //(C08K13/04,5:521,7:14)

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)
IPC 6 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-42849A & JP,A,53 049 054 (ASAHI CHEMICAL IND KK) , 4 May 1978 see abstract	1-10
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-07617U & ZA,A,7 201 506 (AMERICAN CYANAMID CO) , 29 November 1972 see abstract	1-10

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

☐ Patent family members are listed in 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 document 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 December 1995	15.01.96

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat[illegible]les Aktenzeichen
PCT/[illegible] 95/03529

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K13/04 //(C08K13/04,5:521,7:14)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-42849A & JP,A,53 049 054 (ASAHI CHEMICAL IND KK) , 4.Mai 1978 siehe Zusammenfassung ---	1-10
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-07617U & ZA,A,7 201 506 (AMERICAN CYANAMID CO) , 29.November 1972 siehe Zusammenfassung -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19.Dezember 1995	15.01.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Siemens, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)