

**(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**

6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/163680 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/02 (2006.01) **C08K 3/02** (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) **C08K 5/3492** (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) **C08K 5/5313** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059106

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Mai 2012 (16.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 11167954.4 27. Mai 2011 (27.05.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER-CRISTADORO, Anna** [IT/DE]; Theodor-Heuss-Straße 8, 64646 Heppenheim (DE). **KÖNIG, Alexander** [DE/DE]; Unterer Pflüger 1, 76646 Bruchsal (DE). **ROTH, Michael** [DE/DE]; Falltorweg 5, 64686 Lautertal (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: THERMOPLASTIC MOLDING COMPOUND

(54) Bezeichnung : THERMOPLASTISCHE FORMMASSE

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic molding compound comprising the following components: A) from 20 to 98.99 wt% of at least one polyamide, B) from 0.01 to 40 wt% of at least one branched polyimide selected from condensation products of either b1) at least one polyisocyanate having an average of more than two isocyanate groups per molecule or b2) at least one polyamine having an average of more than two amino groups per molecule and b3) at least one polycarboxylic acid having at least three COOH groups per molecule or the anhydride[0] thereof, C) from 1 to 59 wt% of at least one flame protection agent selected from the group c1) of phosphoric flame protection agents c2) of nitrous flame protection agents and mixtures thereof, D) from 0 to 50 wt% of further additives, wherein the sum of the weight proportions is 100% with respect to the molding compound.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse, die folgende Komponenten enthält: A) von 20 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines Polyamids, B) von 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens eines verzweigten Polyimids, gewählt aus Kondensationsprodukten von entweder b1) mindestens einem Polyisocyanat mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül oder b2) mindestens einem Polyamin mit im Mittel mehr als zwei Aminogruppen pro Molekül und b3) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens drei COOH-Gruppen pro Molekül oder ihrem Anhydrid[0], C) von 1 bis 59 Gew.-% mindestens eines Flammenschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe c1) der phosphorhaltigen Flammenschutzmittel c2) der stickstoffhaltigen Flammenschutzmittel und deren Mischungen, D) von 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% bezogen auf die Formmasse ergibt.

WO 2012/163680 A1

Thermoplastische Formmasse

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse, die folgende Komponenten enthält
- A) von 20 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines Polyamids,
 - B) von 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens eines verzweigten Polyimids, gewählt aus Kondensationsprodukten von entweder
- 10 b1) mindestens einem Polyisocyanat mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül oder
- b2) mindestens einem Polyamin mit im Mittel mehr als zwei Aminogruppen pro Molekül und
 - b3) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens drei COOH-Gruppen pro Molekül oder ihrem Anhydrid[0],
- 15 C) von 1 bis 59 Gew.-% mindestens eines Flammeschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe
- c1) der phosphorhaltigen Flammeschutzmittel
 - c2) der stickstoffhaltigen Flammeschutzmittel
- 20 und deren Mischungen
- D) von 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe
- wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% bezogen auf die Formmasse ergibt.
- 25 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmasse als Überzugmittel und zur Herstellungen von Fasern, Folien oder Formkörpern sowie Fasern, Folien oder Formkörpern enthaltend eine solche thermoplastische Formmasse.
- 30 Bevorzugte Ausführungsformen sind den Ansprüchen und der Beschreibung zu entnehmen. Kombinationen bevorzugter Ausführungsformen fallen in den Rahmen der vorliegenden Erfindung.
- 35 Der Bedarf an flammhemmenden Formmassen ist von wachsendem Interesse, wobei insbesondere Formmassen mit einer guten Verarbeitbarkeit in der Schmelze von Interesse sind. Außerdem sind thermisch belastbare Formmassen von zunehmender Bedeutung.
- 40 So offenbart EP 0 547 809 A1 eine flammhemmende Polyester-Formmasse enthaltend halogenierte Flammhemmer, Silikat Füllstoff, Neoalkoxytanat Verbindungen und Polyetherimidester.

Die Schrift EP 0921 161 A1 offenbart wiederum eine flammhemmende Formmasse enthaltend Polyetherimide, aromatische Polycarbonate und funktionalisierte Polysiloxane.

5

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine thermoplastische Formmasse zur Verfügung zu stellen, die sehr gute flammhemmende Eigenschaften aufweist. Zudem sollte die Formmasse eine gute thermische Stabilität aufweisen. Insbesondere sollte das Polyamid der Formmasse gegen Umesterung stabilisiert werden. Umesterung des Polyamids würde unter anderem zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften führen.

10

Allerdings sollte die Formmasse halogenfrei, insbesondere brom- und chlorfrei sein. Auch sollte die Formmasse einen hohen Aromatenanteil aufweisen, der unter anderem bewirken kann, dass die Formmasse bei Verbrennung schnell verkohlt und nicht bei 15 Erhitzung tropft.

20

Hierbei sollten insbesondere Formmassen zur Verfügung gestellt werden, die keine halogenhaltigen Flammenschutzmittel umfassen, wobei insbesondere chlor- und bromfreie Formmassen von Interesse sind. Bei phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln sind solche gefragt, die eine hohe Phosphorstabilität aufweisen. Außerdem sollten Formmassen bereitgestellt werden, die hydrolysestabil sind.

Darüber hinaus soll die thermoplastische Formmasse gute mechanische Eigenschaften und eine gute Verarbeitbarkeit in der Schmelze aufweisen.

25

Demgemäß wurde die eingangs definierte thermoplastische Formmasse gefunden.

30

Halogenfrei ist in diesem Zusammenhang entsprechend den Definitionen der „International Electrotechnical Commission“ (IEC 61249-2-21) und der „Japan Printed Circuit Association“ (JPCA-ES-01-1999) zu verstehen, die unter halogenfreien Materialen solche verstehen, die weitestgehend chlor- und bromfrei sind.

Komponente A) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse ist ein Polyamid.

35

Dabei kann das Polyamid ein Homo- oder Copolymer sein. Im Sinne der Erfindung kann als Polyamid mindestens ein lineares als auch überwiegend verzweigtes Polyamid eingesetzt werden. Unter einem linearen Polyamid sind solche zu verstehen, die aus Dicarbonsäuren und Diaminen hergestellt werden können. Unter einem überwiegend verzweigten Polyamid ist wiederum ein solches zu verstehen, das aus Aminen und Carbonsäuren hergestellt werden kann, bei denen die Monomere mehr als zwei

Säuregruppen und/oder Aminogruppen umfassen können, sodass Verzweigungsstellen auftreten können.

Das Polyamid der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse kann im allgemeinen eine Viskositätszahl von 30 bis 350, vorzugsweise 40 bis 200 ml/g aufweisen, 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, 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-methyl-pentan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

Weiterhin geeignete Polyamide sind erhältlich aus ω -Aminoalkylnitrilen wie Aminocapronitril (PA 6) und Adipodinitril mit Hexamethylendiamin (PA 66) zum Beispiel durch sogenannte 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 zum Beispiel 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.

- 5 Weiterhin haben sich teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, insbesondere solche, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

- 10 Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamin-gehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren er-folgen.

- Die bevorzugten teilaromatischen Copolyamide A) enthalten als Komponente a₁) 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% der 15 gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.

- 20 Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, enthalten die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten (a₂) und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin (a₃) ableiten.

- 25 Der Anteil an Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten, beträgt maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 von 40 Gew.-%, während der Anteil an Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten, bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis 55 Gew.-% beträgt.
- 30 Die Copolyamide können auch sowohl Einheiten von ε-Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethylendiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, dass der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von ε-Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.
- 35

- 40 Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten (Einheiten a₁)) und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten (Einheiten a₂)), erwiesen.

- Neben den vorstehend beschriebenen Einheiten a₁) bis a₃) können die teilaromatischen Copolyamide noch untergeordnete Mengen, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% an weiteren Polyamidbausteinen (a₄) enthalten, wie sie von anderen Polyamiden bekannt sind. Diese Bausteine können
- 5 sich von Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie von Aminocarbonsäuren bzw. entsprechenden Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Als geeignete Monomere dieser Typen seien hier nur Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Isophthalsäure als Vertreter der Dicarbonsäuren, 1,4-Butandiamin, 1,5-
- 10 Pentandiamin, Piperazin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan als Vertreter der Diamine und Capryllactam, Önanthlactam, Omega-Aminoundecansäure und Laurinlactam als Vertreter von Lactamen bzw. Aminocarbonsäuren genannt.
- 15 Die Schmelzpunkte der teilaromatischen Copolyamide A) liegen im Bereich von 260 bis über 300°C, wobei dieser hohe Schmelzpunkt auch mit einer hohen Glasübergangstemperatur von in der Regel mehr als 75, insbesondere mehr als 85°C verbunden ist.
- Binäre Copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Hexamethylendiamin und ε-
- 20 Caprolactam weisen bei Gehalten von etwa 70 Gew.-% an Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, Schmelzpunkte im Bereich von 300°C und eine Glasübergangstemperatur von mehr als 110°C auf.
- Binäre Copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Adipinsäure und Hexamethylendiamin (HMD) erreichen bereits bei niedrigeren Gehalten von etwa 55 Gew.-% Einheiten aus Terephthalsäure und Hexamethylendiamin Schmelzpunkte von 300°C und mehr, wobei die Glasübergangstemperatur nicht ganz so hoch liegt wie bei binären Copolyamiden, die anstelle von Adipinsäure bzw. Adipinsäure/HMD ε-Caprolactam enthalten.
- 30 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

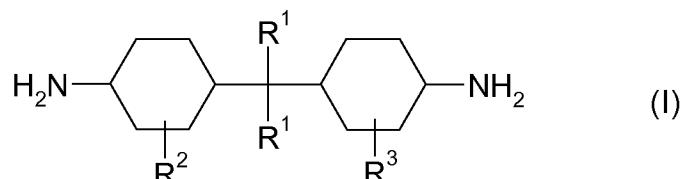
AA/BB-Polymere

PA 46	Tetramethylenediamin, Adipinsäure
PA 66	Hexamethylenediamin, Adipinsäure
PA 69	Hexamethylenediamin, Azelainsäure
PA 610	Hexamethylenediamin, Sebacinsäure
PA 612	Hexamethylenediamin, Decandicarbonsäure
PA 613	Hexamethylenediamin, Undecandicarbonsäure
PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure
PA 6T	Hexamethylenediamin, Terephthalsäure
PA 9T	Nonyldiamin/Terephthalsäure
PA MXD6	m-Xylylenediamin, Adipinsäure
PA 6I	Hexamethylenediamin, Isophthalsäure
PA 6-3-T	Trimethylhexamethylenediamin, 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

Es können aber auch Mischungen obiger Polyamide eingesetzt werden.

Als Monomere kommen auch cyclische Diamine wie die der allgemeinen Formel (I)

5



in der R1 Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe, R2 eine C1-C4-Alkylgruppe oder Wasserstoff und R3 eine C1-C4-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeutet, in Betracht.

Besonders bevorzugte Diamine (I) sind Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-2,2-propan oder Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-2,2-propan. Als weitere Diamine (I) sind 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiamin oder Isophorondiamin genannt.

5

Insbesondere bevorzugt sind hierbei Mischungen aus amorphen Polyamiden mit anderen amorphen Polyamiden oder mit teilkristallinen Polyamiden, wobei der teilkristalline Anteil von 0 bis 50, bevorzugt von 1 bis 35 Gew.-% betragen kann, bezogen auf 100 Gew.-% A).

10

Erfindungsgemäße thermoplastische Formmassen enthalten außerdem mindestens ein Polyimid (B), welches verzweigt ist und gewählt wird aus Kondensationsprodukten von entweder

15

- b1) mindestens einem Polyisocyanat mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül oder
- b2) mindestens einem Polyamin mit im Mittel mehr als zwei Aminogruppen pro Molekül und
- b3) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens drei COOH-Gruppen pro Molekül oder ihrem Anhydrid[0],

20

Polyimid (B) kann ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 200.000 g/mol aufweisen, bevorzugt sind mindestens 2.000 g/mol.

25

Polyimid (B) kann mindestens zwei Imidgruppen pro Molekül aufweisen, bevorzugt sind mindestens 3 Imidgruppen pro Molekül.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Polyimid (B) bis zu 1.000 Imidgruppen pro Molekül aufweisen, bevorzugt bis zu 660 pro Molekül.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Angabe der Isocyanatgruppen bzw. der COOH-Gruppen pro Molekül jeweils den Mittelwert (Zahlenmittel).

35

Polyimid (B) kann aus strukturell und molekular einheitlichen Molekülen zusammengesetzt sein. Bevorzugt jedoch ist, wenn Polyimid (B) eine Mischung von molekular und strukturell unterschiedlichen Molekülen ist, beispielsweise sichtbar an der Polydispersität M_w/M_n von mindestens 1,4, bevorzugt M_w/M_n von 1,4 bis 50, bevorzugt 1,5 bis 10. Die Polydispersität kann man nach bekannten Methoden bestimmen, insbesondere durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Geeigneter Standard ist beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyimid (B) neben Imidgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf. Bei funktionellen Gruppen in Polyimid (B)

- 5 handelt es sich vorzugsweise um Anhydrid- oder Säuregruppen und/oder freie oder verkappte NCO-Gruppen. Polyimide (B) weisen vorzugsweise nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf, bevorzugt nicht mehr als 100.

Alkylgruppen wie beispielsweise Methylgruppen sind also keine Verzweigung eines

- 10 Moleküls Polyimid (B).

Polyisocyanat (b1) kann man aus beliebigen Polyisocyanaten wählen, die im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen, die verkappt oder vorzugsweise frei vorliegen können. Bevorzugt sind trimere oder oligomere Diisocyanate, bei-

- 15 spielsweise oligomeres Hexamethylendiisocyanat, oligomeres Isophorondiisocyanat, oligomeres Toluylendiisocyanat, oligomeres Diphenylmethandiisocyanat – so genanntes Polymer-MDI – und Mischungen der vorstehend genannten Polyisocyanate. Beispielsweise liegt sogenanntes trimeres Hexamethylendiisocyanat in vielen Fällen nicht als reines trimeres Diisocyanat vor, sondern als Polyisocyanat mit einer mittleren Funktionalität von 3,6 bis 4 NCO-Gruppen pro Molekül. Analoges gilt für oligomeres Tetra-
- 20 methylendiisocyanat und oligomeres Isophorondiisocyanat.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Polyisocyanat mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül um eine Mischung aus mindestens

- 25 einem Diisocyanat und mindestens einem Triisocyanat oder einem Polyisocyanat mit mindestens 4 Isocyanatgruppen pro Molekül.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat Polyisocyanat (b1) im Mittel

2,2, bevorzugt 2,5, besonders bevorzugt mindestens 3,0 Isocyanatgruppen pro Mole-

- 30 kül.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Polyisocyanat (b1) aus oligomerem Hexamethylendiisocyanat, oligomerem Isophorondiisocyanat, oligo-

35 merem Diphenylmethandiisocyanat und Mischungen der vorstehend genannten Polyi-

socyanate.

Polyisocyanat (b1) kann neben Urethangruppen auch eine oder mehrere andere funk-

40 tionelle Gruppen aufweisen, beispielsweise Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Ester, Ether-, Uretonimin-, Uretdion-, Isocyanurat- oder Oxazolidingrup-

pen.

Bei einer zweiten Variante kann analog zu dem in der Schrift US 2010/009206 beschriebenen Verfahren ein Polyamin (b2) und eine Polycarbonsäure b3) und/oder ein Polycarbonsäureester (b3) miteinander umgesetzt werden.

- 5 Das Polyamin (b2) kann aus beliebigen Polyaminen gewählt werden, die im Mittel mehr als zwei Aminogruppen pro Molekül aufweisen, die verkappt oder vorzugsweise frei vorliegen können.

Als Polyaminamin (b2) eignen sich auch die in der Schrift US 2010/009206 aufgeführten Verbindungen wie zum Beispiel 3,5-Di(4-aminophenoxy)anilin, 3,5-Di(3-methyl-1,4-aminophenoxy)anilin, 3,5-Di(3-methoxy-4-aminophenoxy)anilin, 3,5-Di(2-methyl-4-aminophenoxy)anilin, 3,5 -Di(2-methoxy-4-aminophenoxy)anilin, 3,5-Di(3-ethyl-4-aminophenoxy)anilin und vergleichbare Substanzen.

15 Des weiteren eignen sich Amine wie 1,3,5-Tri(4-aminophenoxy)benzen, 1,3,5-Tri(3-methyl-1,4-aminophenoxy)benzen, 1,3,5-Tri(3-methoxy-4-aminophenoxy)benzen, 1,3,5-Tri(2-methyl-4-aminophenoxy)benzen, 1,3,5 -tri(2-methoxy-4-aminophenoxy)benzen, 1,3,5-tri(3-ethyl-4-aminophenoxy)benzen.

20 Auch können als aromatische Triamine 1,3,5-Tri(4-aminophenylamino)benzen, 1,3,5-tri(3-methyl-4-aminophenylamino)benzen, 1,3,5-tri(3-methoxy-4-aminophenylamino)benzen, 1,3,5-tri(2-methyl-4-aminophenylamino)benzen, 1,3,5-tri(2-methoxy-4-aminophenylamino)benzen, 1,3,5-Tri(3-ethyl-4-aminophenylamino)benzen und ähnliche eingesetzt werden.

25 Weitere aromatische Triamine sind 1,3,5-Tri(4-aminophenyl)benzen, 1,3,5-Tri(3-methyl-1,4-aminophenyl)benzen, 1,3,5-Tri(3-methoxy-4-aminophenyl)benzen, 1,3,5-Tri(2-methyl-4-aminophenyl)benzen, 1,3,5-Tri(2-methoxy-4-aminophenyl)benzen, 1,3,5 -Tri(3-ethyl-4-aminophenyl)benzen und ähnliche Verbindungen.

30 Auch geeignet sind 1,3,5-Tri(4-aminophenyl)amin, 1,3,5-Tri(3-methyl-1,4-aminophenyl)amin, 1,3,5-Tri(3-methoxy-4-aminophenyl)amin, 1,3,5-Tri(2-methyl-4-aminophenyl)amin, 1,3,5-Tri(2-methoxy-4-aminophenyl)amin, 1,3,5-Tri(3-ethyl-4-aminophenyl)amin und ähnliche Verbindungen.

35 Weitere Beispiele sind Tris(4-(4-aminophenoxy)phenyl)methan, Tris(4-(3-methyl-4-aminophenoxy)phenyl)methan, Tris(4-(3-methoxy-4-aminophenoxy)phenyl)methan, Tris(4-(2-methyl-4-aminophenoxy)phenyl)methan, Tris(4-(2-methoxy-4-aminophenoxy)phenyl)methan, Tris(4-(3-ethyl-4-aminophenoxy)phenyl)methan und vergleichbare Verbindungen.

40 Als Amin sind auch geeignet Tris(4-(4-aminophenoxy)phenyl)ethan, Tris(4-(3-methyl-1,4'-aminophenoxy)phenyl)ethan, Tris(4-(3-methoxy-4-aminophenoxy)phenyl)ethan,

Tris(4-(2-methyl,4-aminophenoxy)phenyl)ethan, Tris(4-(2-methoxy,4-aminophenoxy)phenyl)ethan, Tris(4-(3-ethyl,4-aminophenoxy)phenyl)ethan und ähnliche.

- 5 Des Weiteren sind Polyamine einsetzbar, die in der Schrift US 2006 0 033 225 A1 genannt sind. Zum Beispiel können auch 3, 3', 4, 4'-Biphenyltetraamin (TAB), 1, 2, 4, 5-benzentetraamin, 3, 3', 4, 4'-Tetraaminodiphenylether, 3, 3', 4, 4'-tetraaminodiphenylmethan, 3, 3', 4, 4'-Tetraaminobenzophenon, 3, 3', 4-Triaminodiphenyl, 3, 3', 4-Triaminodiphenylmethan, 3, 3', 4-Triaminobenzophenon,
- 10 1,2,4-Triaminobenzen, deren mono-, di-, tri-, oder tetra-Säuresalze wie 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) eingesetzt werden.

Als Polycarbonsäuren (b3) werden aliphatische oder vorzugsweise aromatische Polycarbonsäuren gewählt, die mindestens drei COOH-Gruppen pro Molekül aufweisen,

- 15 oder die betreffenden Anhydride, vorzugsweise wenn sie in niedermolekularer, also nicht polymerer Form vorliegen. Auch solche Polycarbonsäuren mit drei COOH-Gruppen sind mit umfasst, bei denen zwei Carbonsäuregruppen als Anhydrid vorliegen und die dritte als freie Carbonsäure.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Polycarbonsäure (b3) eine Polycarbonsäure mit mindestens vier COOH-Gruppen pro Molekül oder das betreffende Anhydrid.

Beispiele für Polycarbonsäuren (b3) und ihre Anhydride sind 1,2,3-

- 25 Benzoltricarbonsäure und 1,2,3-Benzoltricarbonsäuredianhydrid, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure), bevorzugt 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellitsäure), Trimellitsäureanhydrid und insbesondere 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure (Pyromellitsäure) und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (Pyromellitsäuredianhydrid), 3,3',4,4"-Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4"-
- 30 Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, weiterhin Benzolhexacarbonsäure (Mellitsäure) und Anhydride der Mellitsäure.

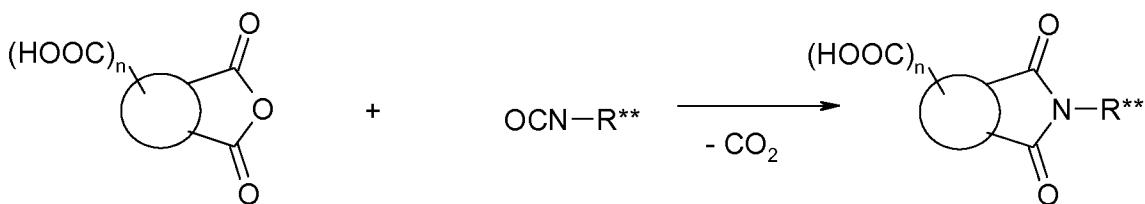
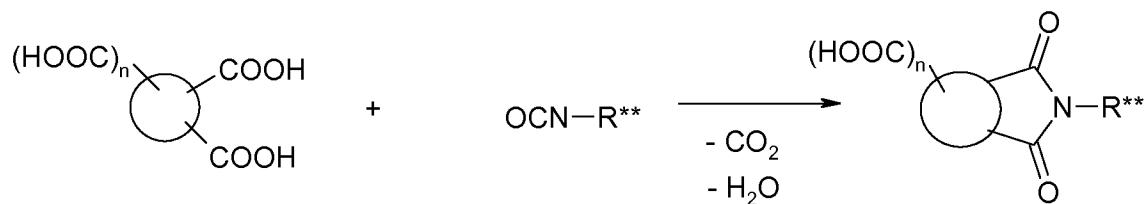
Weiterhin geeignet sind Mellophansäure und Mellophansäureanhydrid, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure und 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid, 3,3,4,4-

- 35 Biphenyltetracarbonsäure und 3,3,4,4-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 2,2,3,3-Biphenyltetracarbonsäure und 2,2,3,3-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,4,5-Naphthalintetracarbonsäure und 1,2,4,5-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure und 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid,
- 40 1,4,5,8-Decahydronaphthalintetracarbonsäure und 1,4,5,8-Decahydronaphthalintetracarbonsäuredianhydrid, 4,8-dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäure und 4,8-dimethyl-1,2,3,5,6,7-

- hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure und 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure und 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure und 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,3,9,10-Phenanthrentetracarbonsäure und 1,3,9,10-Phenanthrentetracarbonsäuredianhydrid, 3,4,9,10 Perylentetracarbonsäure und 3,4,9,10 Perylentetracarbonsäuredianhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methan und Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methandianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methan und Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methandianhydrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethan und 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethandianhydrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethan und 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethandianhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propan und 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propandianhydrid, 2,3-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propan und 2,3-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid, Bis-(3,4-carboxyphenyl)sulfon und Bis(3,4-carboxyphenyl)-sulfondianhydrid, Bis(3,4-carboxyphenyl)ether und Bis(3,4-carboxyphenyl)etherdianhydrid, Ethylentetracarbonsäure und Ethylentetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure und 1,2,3,4-Butantetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure und 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,4,5-Pyrrolidintetracarbonsäure und 2,3,4,5-Pyrrolidintetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,5,6-Pyrazintetracarbonsäure und 2,3,5,6-Pyrazintetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,4,5-Thiophentetracarbonsäure und 2,3,4,5-Thiophentetracarbonsäuredianhydrid.

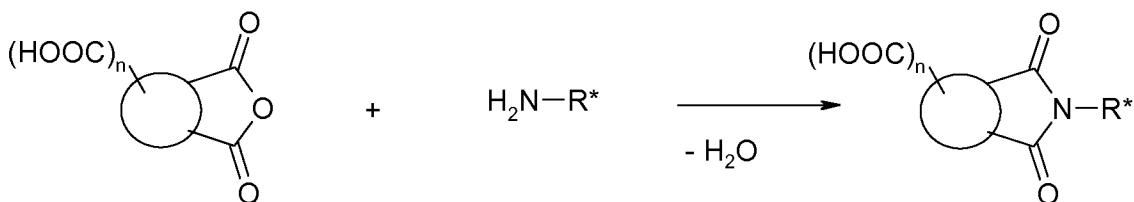
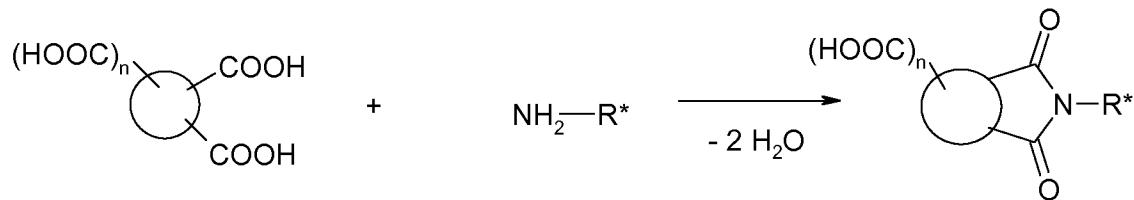
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Anhydride aus US 2,155,687 oder US 3,277,117 zur Synthese von Polyimid (B) ein.

- Die Herstellung der Komponente (B) kann dem in folgender Formel gezeigten Mechanismus folgen.
- 30 Wenn ein Polyisocyanat (b1) und eine Polycarbonsäure (b3) vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators miteinander umgesetzt werden, wird eine Imidgruppe unter Abspaltung von CO_2 und H_2O geformt. Wenn ein Polyisocyanat (b1) und ein entsprechendes Anhydride (b3) miteinander umgesetzt werden wird eine Imidgruppe unter Abspaltung von CO_2 gebildet.



In obiger Formel ist R^{**} ein Polyisocyanat (b2) Radikal das in der Formel nicht weiter spezifiziert ist und n ist eine Zahl größer gleich 1. Ist n zum Beispiel 1, so handelt es 5 sich um eine Tricarboxylsäure. Ist n 2 handelt es sich um eine Tetracarboxylsäure. $(\text{HOOC})_n$ kann ersetzt werden durch $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ oder einen Esterest.

Wenn ein Polyamin (b2) und die Polycarbonsäure (b3) beziehungsweise das entsprechende Anhydrid (b3) bevorzugt in der Gegenwart eines Katalysators umgesetzt werden, 10 formt sich eine Imidbindung unter der Abspaltung von Wasser.



In obiger Formel ist R^* ein Polyamin (b2) Radikal das in der Formel nicht weiter spezifiziert ist. n ist eine Zahl größer gleich 1. Im Fall einer Tricarboxylsäure ist n 1. Im Fall 15 einer Tetracarboxylsäure ist n 2. $(\text{HOOC})_n$ kann ersetzt werden durch einen $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ Rest oder einen Ester.

Komponente B) kann zum Beispiel durch das im Folgenden beschriebene Verfahren hergestellt werden.

20

Man lässt Polyisocyanat (b1) und Polycarbonsäure (b3) – vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators – miteinander kondensieren, so wird unter Abspaltung von CO_2 und

H_2O eine Imidgruppe gebildet. Setzt man statt Polycarbonsäure (b3) das entsprechende Anhydrid ein, so wird unter Abspaltung von CO_2 eine Imidgruppe gebildet.

- Als Katalysatoren sind insbesondere Wasser und Brønsted-Basen geeignet, beispielsweise Alkalimetallalkoholate, insbesondere Alkanolate von Natrium oder Kalium, beispielsweise Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumphenolat, Kaliummethanolat, Kaliummethanolat, Kaliumphenolat, Lithiummethanolat, Lithiummethanolat und Lithiumphenolat.
- Der Katalysator kann im Bereich von 0,005 bis 0,1 Gew.-% Katalysator eingesetzt werden, bezogen auf Summe aus Polyisocyanat (b1) und Polycarbonsäure (b3) bzw. Polyisocyanat (b1) und Anhydrid (b3). Bevorzugt sind 0,01 bis 0,05 Gew.-% Katalysator.
- Das Polyisocyanat (b1) kann in Mischung mit mindestens einem Diisocyanat eingesetzt werden, beispielsweise mit Toluylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder mit Isophorondiisocyanat. In einer besonderen Variante setzt man Polyisocyanat (b1) im Gemisch mit dem korrespondierenden Diisocyanat ein, beispielsweise trimeres HDI mit Hexamethylendiisocyanat oder trimeres Isophorondiisocyanat mit Isophorondiisocyanat oder polymeres Diphenylmethandiisocyanat (Polymer MDI) mit Diphenylmethandiisocyanat.
- Die Polycarbonsäure (b3) kann in Mischung mit mindestens einer Dicarbonsäure oder mit mindestens einer Dicarbonsäureanhydrid eingesetzt werden, beispielsweise mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Polyimid (B) ein hyperverzweigtes Polyimid eingesetzt. Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, geteilt durch die Summe der mittlere Anzahl von dendritischen, linearen und terminalen Verknüpfungen, multipliziert mit 100, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 bis 95 % beträgt. Unter „Dendrimers“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 und siehe Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6 (14), 2499-2506. Der Verzweigungsgrad lässt sich mit Hilfe von „invers gated“ ^{13}NMR -Spektren berechnen.
- Die Komponente B) kann hergestellt werden, indem Polyisocyanat (b1) und Polycarbonsäure (b3) bzw. Anhydrid (b3) in einem Mengenverhältnis eingesetzt werden, bei dem der molare Anteil von NCO-Gruppen zu COOH-Gruppen im Bereich von 1 : 3 bis

3 : 1 liegt, bevorzugt sind 1 : 2 bis 2 : 1. Dabei zählt eine Anhydridgruppe der Formel CO-O-CO wie zwei COOH-Gruppen.

- Typischer Weise wird die Komponente B) bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 5 200°C hergestellt, bevorzugt sind 50 bis 140°C, besonderes bevorzugt sind 50 bis 100°C.

Die Verbindungen B) können in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittel-
gemisches hergestellt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind N-

- 10 Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethyl-
sulfoxid, Dimethylsulphone, Xylol, Phenol, Kresol, Ketone wie beispielsweise Aceton,
Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK), Acetophenon, weiterhin Mono-
und Dichlorbenzol, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, und Mischungen von zwei oder
15 mehr der vorstehend genannten Lösungsmitteln. Dabei können das oder die Lösungs-
mittel während der gesamten Dauer der Synthese oder nur während eines Teils der
Synthese anwesend sein.

Darüber hinaus kann die Komponente B) unter Inertgas, beispielsweise unter Argon
oder unter Stickstoff hergestellt werden. Insbesondere wenn eine wasserempfindliche

- 20 Brønsted-Base als Katalysator verwendet wird, ist es bevorzugt, Inertgas und Lö-
sungsmittel zu trocknen. Wenn man Wasser als Katalysator verwendet, so kann man
auf die Trocknung von Lösungsmittel und Inertgas verzichten.

- 25 Komponente B) kann analog zur Umsetzung von b1) mit b3) auch unter den gleichen
Bedingungen durch Umsetzung von b2) mit b3) hergestellt werden.

Komponente B) kann auch durch Umsetzung von b2) mit b3) wie in der Schrift US
2006 0 033 225 A1 beschrieben hergestellt werden.

- 30 Bei einer Variante der Komponente (B) sind die NCO-Endgruppen des Polyimids (B)
mit einer gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Verbindung geblockt. Hierbei bietet sich
zum Beispiel ein sekundäres Amin (b4) an.

Als sekundäres Amin (b4) bieten sich Verbindungen der Form $\text{NHR}'\text{R}''$ an, wobei R'
und R'' aliphatische und/oder aromatische Reste sein können. Die aliphatischen Reste
können linear, zyklisch und/oder verzweigt sein. R' und R'' können identisch sein. Al-
lerdings sind R' und R'' kein Wasserstoffatom.

Es eignen sich zum Beispiel Dimethylamin, Di-n-butylamin oder Diethylamin oder de-
ren Mischungen als Amin (b4). Auch eignen sich Dihexylamin, Di-(2-ethylhexyl)amin,
Dicyclohexylamin. Bevorzugt sind Diethylamin und Dibutylamin.

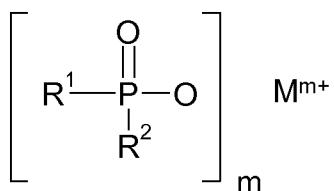
- 40 Auch kann Komponente (B) mit einem Alkohol (b5) geblockt werden. Hierbei eignen
sich primäre Alkohole oder deren Mischungen. Aus der Gruppe der primären Alkohole

eignen sich insbesondere Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol. Bevorzugt sind Methanol und iso-Butanol.

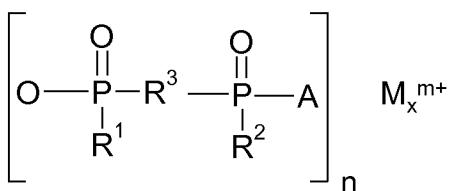
5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse weiterhin (C) mindestens ein Flammenschutzmittel enthalten.

Aus der Gruppe der phosphorhaltigen Flammenschutzmittel c1) eignen sich Phosphinsäuresalze der Formel (I) oder/und Diphosphinsäuresalze der Formel (II) oder deren Polymere.

10



(I)



(II)

worin

15 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder – Arylalkylen;
 M $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

20 M 1 bis 4; n 1 bis 4; x 1 bis 4 bedeuten.

Bevorzugt sind R^1, R^2 der Komponente B gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

25

Bevorzugt bedeutet R^3 der Komponente B Methylen, Ethylen, n-Propylen, Iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen, Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-

naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen.

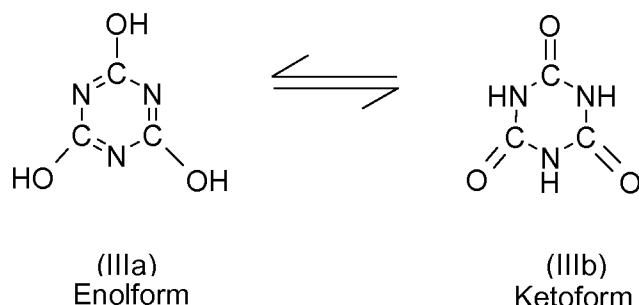
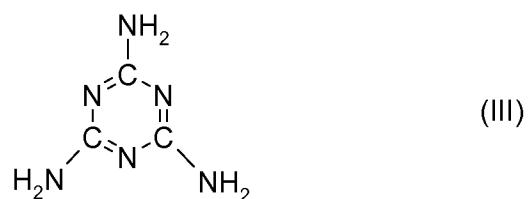
Besonders bevorzugt ist R¹, R² Methyl, Ethyl und M = Al.

5

Auch eignet sich Phosphor, wobei insbesondere roter oder schwarzer Phosphor oder deren Mischungen eingesetzt werden können.

Gemäß der Erfindung kann als Komponente c2) ein stickstoffhaltiges Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

Bevorzugt geeignet ist Melamincyanurat, das ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel III) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure ist (Formeln III a und III b).



15

Melamincyanurat wird z.B. durch Umsetzung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C erhalten. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße d₅₀ von 1,5 - 7 µm.

20

Weitere geeignete Verbindungen (oft auch als Salze oder Addukte bezeichnet) sind Melamin, Melaminborat, -oxalat, -phosphat prim., -phosphat sec. und -pyrophosphat sec., Neopentylglycolborsäuremelamin sowie polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr 56386-64-2).

25

Bevorzugt sind Melaminpolyphosphatsalze einer 1,3,5-Triazinverbindung, deren Zahl n des durchschnittlichen Kondensationsgrades zwischen 20 und 200 liegt und der 1,3,5-Triazingehalt 1,1 bis 2,0 mol einer 1,3,5-Triazinverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin, Melam, Melem, Melon, Ammelin, Ammelid, 2-

30 Ureidomelamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin und Diaminphenyltriazin, pro Mol

- Phosphoratom beträgt. Bevorzugt beträgt der n-Wert solcher Salze im Allgemeinen zwischen 40 und 150 und das Verhältnis einer 1,3,5-Triazinverbindung pro Mol Phosphoratom vorzugsweise zwischen 1,2 und 1,8. Des Weiteren wird der pH einer 10 gew.-%igen wässrigen Aufschlämmung von Salzen, hergestellt gemäß EP1095030B1
- 5 im Allgemeinen mehr als 4,5 und vorzugsweise mindestens 5,0, betragen. Der pH-Wert wird üblicherweise bestimmt, indem 25 g des Salzes und 225 g sauberes Wasser von 25°C in einen 300-ml-Becher gegeben werden, die resultierende wässrige Aufschlammung für 30 Minuten gerührt und dann der pH gemessen wird. Der o.g. n-Wert, der zahlenmittlere Kondensationsgrad, kann mittels ^{31}P -Feststoff-NMR bestimmt werden.
- 10 Aus J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery und R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956, ist bekannt, dass die Anzahl benachbarter Phosphatgruppen eine einzigartige, chemische Verschiebung angibt, die die klare Unterscheidung zwischen Orthophosphaten, Pyrophosphaten und Polyphosphaten ermöglicht. In EP1095030B1 ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung des gewünschten Polyphosphatsalzes einer
- 15 1,3,5-Triazinverbindung, die einen n-Wert von 20 bis 200 aufweist und dessen 1,3,5-Triazingehalt 1,1 bis 2,0 mol einer 1,3,5-Triazinverbindung beträgt, beschrieben. Dieses Verfahren umfaßt die Umwandlung einer 1,3,5-Triazinverbindung mit Orthophosphorsäure in ihr Orthophosphatsalz, gefolgt von Dehydratisierung und Wärmebehandlung, um das Orthophosphatsalz in ein Polyphosphat der 1,3,5-
- 20 Triazinverbindung umzuwandeln. Diese Wärmebehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 300°C, und vorzugsweise bei mindestens 310°C, durchgeführt. Zusätzlich zu Orthophosphaten von 1,3,5-Triazinverbindungen können ebenso andere 1,3,5-Triazinphosphate verwendet werden, einschließlich beispielsweise ein Gemisch aus Orthophosphaten und Pyrophosphaten.
- 25

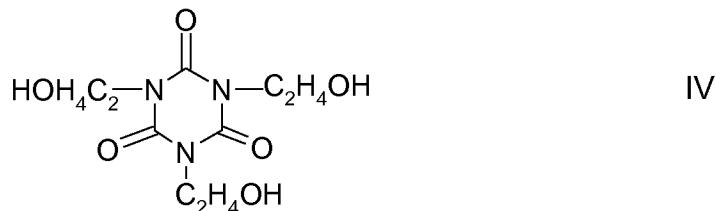
Geeignete Guanidinsalze sind

		CAS-Nr.
	G-carbonat	593-85-1
30	G-cyanurat prim.	70285-19-7
	G-phosphat prim.	5423-22-3
	G-phosphat sec.	5423-23-4
	G-sulfat prim.	646-34-4
	G-sulfat sec.	594-14-9
35	Pentaerythritborsäureguanidin	N.A.
	Neopentylglycolborsäureguanidin	N.A.
	sowie Harnstoffphosphat grün	4861-19-2
	Harnstoffcyanurat	57517-11-0
	Ammelin	645-92-1
40	Ammelid	645-93-2
	Melem	1502-47-2
	Melon	32518-77-7

Unter Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z.B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und deren Addukte bzw. Salze verstanden werden.

5

Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ mit n ca. 200 bis 1000 bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel IV



10 oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren $\text{Ar}(\text{COOH})_m$, welche gegebenenfalls in Mischung miteinander vorliegen können, wobei Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist.

15 Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Meliophansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoësäure, 2-Naphthoësäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

20 Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

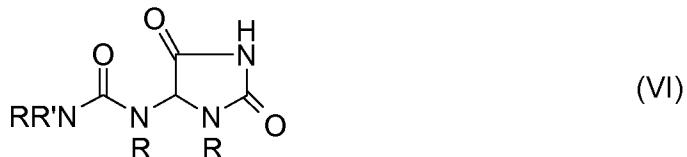
Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden Mischungen von THEIC und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorhaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ oder Melaminpyrophosphat oder polymeres Melaminphosphat eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z.B. von $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 zu 50 bis 30 20 Gew.-%, bezogen auf die Mischung derartiger Komponenten B1).

Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin-Verbindungen der Formel V



in der R, R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

5 Bevorzugt sind ferner Allantoin-Verbindungen der Formel VI



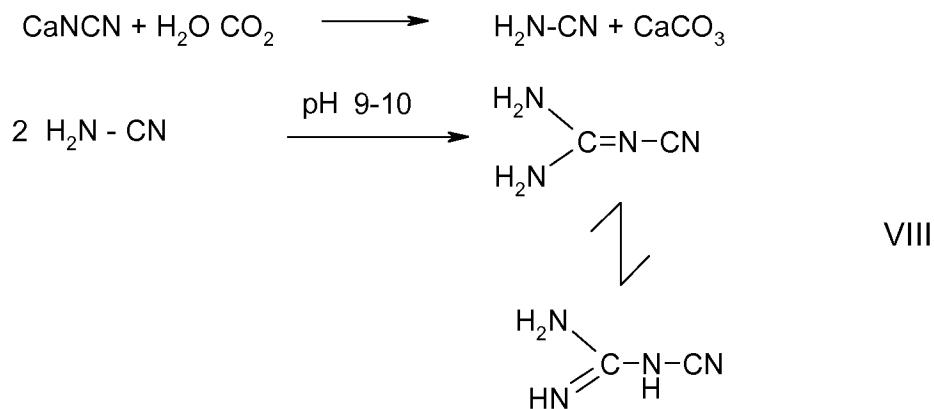
10 wobei R, R' die in Formel V angegebene Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile der Formel VII oder dessen Salze mit den o.g. Säuren



15 in der R die in Formel V genannte Bedeutung hat.

Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel VIII) erhält man z.B. 20 durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.



25 Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 209°C bis 211°C.

Als Komponente D) 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,

5 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

10 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 thermoplastische Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte

15 Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

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

20

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid eingesetzt werden.

Weiterhin können Glaspartikel einschließlich Glasfasern in verschiedenen Abmessun-

25 gen eingesetzt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse

im Bereich von 20 bis 98,99 Gew.-% Polyamid (A), bevorzugt 25 bis 98 Gew.-%, be-

30 sonders bevorzugt von 30 bis 88 Gew.-%,

im Bereich von 0,01 bis 40 Gew.-% Polyimid (B), bevorzugt 1 bis 35 Gew.-%, beson-
ders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%,

im Bereich von 1 bis 59 Gew.-% Flammeschutzmittel (C), bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%,
besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%

35 im Bereich von 0-50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe (D), bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%,
besonders bevorzugt von 0.1 bis 30 Gew.-%

wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% bezogen auf die thermoplastische Formmasse ergibt.

40 Einige Beispiele geeigneter erfindungsgemäßer Formmassen sind den folgenden Ta-
bellen zu entnehmen.

Tabelle 1.1: Formmassen die als Flammeschutzmittel c1) Phosphinate umfassen (D besteht überwiegend [d.h. mehr als 50 Gew.-% in Bezug auf Komponente D] aus Glasfaser.)

Formmasse	A	B	C	D
1	70	10	20	0
2	60	20	20	0
3	50	30	20	0
4	80	10	10	0
5	70	20	10	0
6	60	30	10	0
7	45	10	20	25
8	65	20	20	25
9	25	30	20	25
10	55	10	10	25
11	45	20	10	25
12	35	30	10	25

5

Tabelle 1.2: Formmassen die als Flammeschutzmittel c1) Phosphinate umfassen (D besteht überwiegend [d.h. mehr als 50 Gew.-% in Bezug auf Komponente D] aus Glasfaser.)

	FM13 in Gew.-%	FM14 in Gew.-%	FM15 in Gew.-%
A: Polyamid 6	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: Polyimid M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: DEPAL/MPP von 1,5/1 bis 3/1	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: Glasfasern	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30
	FM16 in Gew.-%	FM17 in Gew.-%	FM18 in Gew.-%
A: Polyamid 66	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: Polyimid M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: DEPAL/MPP von 1,5/1 bis 3/1	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: Glasfasern	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30

10

Tabelle 2.1: Formmassen die als Flammeschutzmittel c1) roten Phosphor umfassen (D besteht überwiegend [d.h. mehr als 50 Gew.-% in Bezug auf Komponente D] aus Glasfaser.)

Formmasse	A	B	C	D
19	70	10	7,5	0
20	60	20	7,5	0
21	50	30	7,5	0
22	80	10	15	0
23	70	20	15	0
24	60	30	15	0
25	45	10	7,5	25
26	65	20	7,5	25
27	65	30	7,5	25
28	65	10	15	25
29	25	20	15	25
30	55	30	15	25

5 Tabelle 2.2: Formmassen die als Flammeschutzmittel c1) roten Phosphor umfassen (D besteht überwiegend [d.h. mehr als 50 Gew.-% in Bezug auf Komponente D] aus Glasfaser.)

	FM31 in Gew.-%	FM32 in Gew.-%	FM33 in Gew.-%
A: Polyamid 6	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: Polyimid M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: roter Phosphor	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: Glasfasern und Schlagzäh Modifier	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30
	FM34 in Gew.-%	FM35 in Gew.-%	FM36 in Gew.-%
A: Polyamid 66	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: Polyimid M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: roter Phosphor	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: Glasfasern und Schlagzäh Modifier	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30

10 Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse kann nach den bekannten Verfahren hergestellt werden. Hierzu werden die Ausgangskomponenten z.B. in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen

gemischt 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 in Bereichen von 240 °C bis 5 265 °C. Die Temperatur bezieht sich auf die Temperatur des Extruders.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse weist flammhemmende Wirkung auf. Zum Nachweis der flammhemmenden Eigenschaften wurden Formkörper hergestellt, die vor dem Hintergrund der guten Verarbeitbarkeit überraschender Weise den 10 Brandtest UL 94 mit der Klasse V0 oder V1 bestanden.

Daher eignet sich die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse zur Herstellung von industriell hergestellten flammgehemmten Materialien.

15 Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse begünstigen die Verwendung der thermoplastischen Formmasse zur Herstellung von Fasern, Folien und/oder Formkörpern. Insbesondere eignet sich die thermoplastische Zusammensetzung für die Herstellung von speziellen Formkörpern im Fahrzeug und Gerätebau zum Beispiel für industrielle oder Verbraucher nahe Zwecke. So 20 kann die thermoplastische Formmasse zur Produktion von Elektronikteilen, Gehäusen, Gehäuseteilen, Abdeckklappen, Stoßfängern, Spoilern, Karosserieteilen, Dämpfungs-elementen, Federn, Griffen, Ladelufttoren, Kraftfahrzeuggelenkanwendungen wie Instrumententafeln, Teile von Instrumententafeln, Instrumententafelträger, Abdeckungen, Luftkanäle, Lufteinlassgitter, Schiebedachtraversen, Dachrahmen, Anbauteile, insbe- 25 sondere die Mittelkonsole als Teil des Handschuhfachs oder auch Tachoholzen verwendet werden.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse kann als Überzugsmittel für Fasern, Folien und/oder Formkörper verwendet werden. Als Formkörper werden dreidimensional Gegenstände verstanden, die sich anbieten, mit einer thermoplastischen Zusammensetzung überzogen zu werden. Die Dicke solcher Beschichtungen liegt in der Regel in Bereichen von 0.1 bis 3.0 cm, bevorzugt von 0.1 bis 2.0 cm, ganz besonders bevorzugt von 0.5 bis 2.0 cm. Derartige Beschichtungen können durch dem Fachmann bekannte Verfahren wie laminieren, lackieren, tauchen, sprühen, auftragen 30 35 hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

ISO-Normen und Methoden

DIN ISO 307: Kunststoffe – Polyamide – Bestimmung der Viskositätszahl (2007).

DIN EN ISO 11 909: Bindemittel für Beschichtungsstoffe - Isocyanatharze - Allgemeine

5 Prüfverfahren (ISO 11909:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11909:2007.

ISO 4589-2: Kunststoffe - Bestimmung des Brennverhaltens durch den Sauerstoff-

Index - Teil 2: Prüfung bei Umgebungstemperatur (ISO 4589-2:1996 + Amd. 1:2005)

Deutsche Fassung EN ISO 4589-2:1999 + A1:2006.

UL94 Flammtest

10

Die Molekulargewichte der Polyisocyanate wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC mit einem Refraktometer als Detektor) bestimmt. Als Standard diente Polymethylmethacrylat (PMMA). Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran (THF), wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

15 Der NCO-Gehalt wurde titrimetrisch nach DIN EN ISO 11 909 bestimmt und in Gew.-% angegeben.

Allgemeine Anmerkungen

Komponente A)

20 Polyamid A.1: 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).

Polyamid A.2: Polyamid 6 mit einer Viskositätszahl VZ von 145 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307. (Es

25 wurde Ultramid® B27 der BASF SE verwendet).

Komponente B)

Synthesebeispiele:

Materialien

30 Polyisocyanat (b1.1): polymeres 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat („Polymer-MDI“), 2,7 Isocyanatgruppen pro Molekül, Viskosität: 195 mPa·s bei 25°C, kommerziell erhältlich als Lupranat® M20 W

Polyisocyanat (b1.2): Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat, im Mittel 3,6 Isocyanatgruppen pro Molekül, kommerziell erhältlich als Basonat® HI der Firma BASF SE.

35 Anhydrid (b3.1): 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid

Sekundäres Amin (b4.1): n-Dibutylamin

Primärer Alkohol (b5.1): Methanol

Primärer Alkohol (b5.2): t-Butanol

40 Die Synthesen wurden unter Stickstoff durchgeführt, wenn nicht anders beschrieben. Wenn Natriummethanolat als Katalysator verwendet wurde, so wurde trockener Stickstoff gewählt.

1) Polyimid B.1

100 g Anhydrid (b3.1) (0,46 mol) in 1400 ml Aceton gelöst, wurden vorgelegt und mit 0,1 g Wasser versetzt. Anschließend wurde bei 20°C 308 g (0,46 mol) Polyisocyanat (b

5 1.2) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 55°C erwärmt. Nach weiteren 12 h wurde Methanol (b5.1) im Überschuss zugegeben und weitere zwei Stunden nachgerührt. Anschließend wurde das Aceton-Methanol Gemisch abdestilliert. Gegen Ende der Destillation wurde der Rückstand mit Stickstoff gestript. Man erhielt Polyimid (B.1) mit den folgenden analytischen Daten: $M_w = 2100$ g/mol, (Lösungsmittel THF), $M_n = 600$ g/mol,

10 Säurezahl = 41 mg KOH/g.

2) Polyimid B.2

100 g Anhydrid (b3.1) (0,46 mol) in 1400 ml Aceton gelöst, wurden vorgelegt und mit 0,1 g Wasser versetzt. Anschließend wurde bei 20°C 150 g (0,224 mol) Polyisocyanat

15 (b 1.2) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 55°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach weiteren 8 h wurde 140 g n-Dibutylamin (b4.1) unter Rühren zugegeben und weitere zwei Stunden nachgerührt. Anschließend wurde Aceton abdestilliert. Gegen Ende der Destillation wurde der Rückstand mit Stickstoff gestript. Man erhielt Polyimid (B.2) mit den folgenden analytischen Daten: $M_w = 3800$ g/mol, (Lösungsmittel THF), $M_n = 500$ g/mol, Säurezahl = 62 mg KOH/g.

3) Polyimid B.3

480 g Anhydrid (b3.1) (2,20 mol), gelöst in 1400 ml N-methylpyrrolidon, wurden vorgelegt und mit 0,1 g Wasser versetzt. Das Gemisch wurde auf 80°C erwärmt. Bei 80°C

25 wurden 370 g (1,10 mol) Polyisocyanat (b 1.1) zugegeben. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde t-Butanol (b5.2) im Überschuss bei 50°C zugegeben. Es wurde eine weitere Stunde nachgerührt. Das Gemisch wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur in Wasser gegeben. Das erhaltene Pulver wurde bei 140°C unter Stickstoff Atmosphäre getrocknet. Man erhielt Polyimid (B.3) mit den 30 folgenden analytischen Daten: $M_w = 2800$ g/mol, (Lösungsmittel THF), $M_n = 1100$ g/mol.

Komponente C

C1) Mischung aus 50 Gew.-% partikulärer roter Phosphor in 50 Gew.-% Polyamid 66

35 mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 75.000 D.

C2) Mischung aus 64% Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL), 31 Gew.-%, Melaminpollyphosphat (MPP), Zinkborat (Gew.-5%).

Komponente D)

40 D1) Standard Schnittglasfaser für Polyamide, Länge = 4.5mm, Durchmesser = 10 µm.

D2) Ethylencopolymer aus 59,8 Gew.-% Ethylen, 4,5 Gew.-% Acrylsäure, 35 Gew.-% n-Butylacrylat und 0,7 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

D3a) Stearylstearat.

5

D3b) Zinkstearat.

D3c) Ca-stearat.

10 Herstellung der thermoplastischen Formmassen

Die thermoplastischen Formmassen wurden hergestellt, indem 20 g der Komponenten A) bis D) bei 260 bis 280 °C mittels diskontinuierlicher Extrusion verarbeitet wurden.

Die Verweildauer der thermoplastischen Formmasse in dem Extruder betrug von 3 min bis 5 min.

15

Im Anschluss erfolgte die Formgebung der Schmelzmasse mit Hilfe der Spritzgusseinheit zu UL 94 und LOI Probekörper.

Prüfung der Phosphorstabilität der roter Phosphor-haltigen Formmassen

20 Roter Phosphor disproportioniert in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff, wobei sich wasserlösliche Phosphorverbindungen bilden. Als Maß für die Stabilität des Phosphors wurden die Probenkörper (Normkleinstäbe) der Größe 50x6x4mm der Phosphor enthaltenden Formmasse bei 60°C in Wasser gelagert und der Phosphorgehalt der wässrigen Lösung nach entsprechender Lagerdauer per ICP-OES bestimmt.

25 Es wurden ca. 80g Normkleinstäbe in einen 300-mL-PE-Becher eingewogen und mit 150g VE-Wasser aufgefüllt und mit Wasser bedeckt. Danach wurde die Wassersstandshöhe auf dem Becher markiert, der Becher verschlossen und auf 60°C erwärmt. Regelmäßig wurde die durch verdampfen reduzierte Wassermenge nachgefüllt. Für die Messung des Phosphorgehaltes in der Lösung wurde die Probe nach einer Lagerzeit

30 von 14/30/50/100 Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt, mit VE-Wasser genau auf 150g aufgefüllt und nach kurzem Umschwenken 10 mL für die Analyse entnommen. Die nun fehlende Wassermenge wurde wieder aufgefüllt und die Probe entsprechend weiter bis zum Ablauf der 100 Tage gelagert. Der Gehalt an Phosphor in der wässrigen Lösung wird über ICP-OES (inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy) bestimmt und erfasst alle im Wasser befindlichen Phosphorverbindungen. Die

35 Phosphorstabilität wurde in mg/L P in Abhängigkeit von der Lagerzeit dokumentiert.

Kurzbeschreibung Flammtests:

Limiting Oxygen Index (LOI)

Der LOI- Test wird nach der Norm ISO 4589-2 ausgeführt. Der Sauerstoffindex ist ein Maß für die Brennbarkeit von Kunststoffen, denn er gibt an, wie viel Sauerstoff mindestens in der umgebenden Atmosphäre vorhanden sein muss, damit die betrachtete Probe brennt. Ein Kunststoff mit hohem LOI ist demnach schwer brennbar, ein niedriger

- 5 LOI ein Kennzeichen für leichte Brennbarkeit. Kunststoffe mit einem LOI über 23 werden als schwer brennbar eingestuft, da sie für ihre Verbrennung mehr Sauerstoff benötigen als in der Luft vorhanden ist. Die Durchführung des Versuchs findet in einem Glasrohr statt, das 450 – 500 mm hoch und 75 – 100 mm breit ist. Als Probekörper werden halbierte Brandstäbe (L/B: 125mm/6,5mm) der Dicke 1,6 mm verwendet. Am
 10 Fuß des Rohres wird ein Gasstrom aus Stickstoff und Sauerstoff eingeleitet, während der Probekörper am oberen Ende mit einer kleinen Flamme beflammt wird. Das Ziel dabei ist es, die minimale Konzentration an Sauerstoff zu finden bei der der Prüfstab mindestens drei Minuten lang ohne Unterbrechung brennt oder bis zum Boden abbrennt. (Fire Retardancy of polymeric materials; edited by Charles A. Wilkie and Alexander B. Morgan – 2. Edition – Taylor and Francis Group, LLC 2010; Seite 356 f.)
 15

UL94-Prüfung

Die hier beschriebene Prüfung ist die UL94-Prüfung mit vertikaler Probenanordnung.

- Die verwendeten Probekörper haben die Abmessungen 125mm x 13mm und werden in
 20 drei verschiedenen Dicken (0,4 mm, 0,8mm und 1,6 mm) durch Spritzguß hergestellt. Vor der Prüfung werden diese entweder 48 Stunden im Normalklima 23 °C/50 % rel. Luftfeuchte gelagert oder 168 Stunden bei 70 °C mit anschließender Kühlung im Exikator.

- Für die Prüfung werden Messreihen mit jeweils 5 Prüfstäben verwendet. Der Prüfstab wird in eine Aufhängevorrichtung eingespannt, die in einer zugfreien Prüfkammer angeordnet ist. 300mm unter der Unterkante des Prüfstabes befindet sich eine Brandwatte in horizontaler Lage mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm x 6 mm. Der Prüfstab wird mit einem Bunsenbrenner beflammt, der mit 20 mm hoher, nicht leuchtender Flamme brennt. Die Beflammlung erfolgt zweimal 10 s lang, wobei die zweite Beflammlung beginnt, sobald die entzündete Probe erloschen ist. (Werkstoff-Führer Kunststoffe; Hrsg. von Walter Hellrich, Günther Harsch und Siegfried Haenle – 9. Auflage – Hanser Verlag München Wien 2004; Seite 259 ff)

Klassifizierung der Ergebnisse des UL94-Tests:

Klasse 94 V-0	Kein Nachbrennen länger als 10 s nach Beflammlungsende; Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammlungen (5 Proben) nicht größer als 50 s; kein brennendes Abtropfen beziehungsweise Entzünden der Brandwatte; kein vollständiges Abbrennen der Proben; kein Nachglühen der Proben länger als 30s nach Beflammlungsende
---------------	---

Klasse 94 V-1	Kein Nachbrennen länger als 30 s nach Beflammsende; Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen (5 Proben) nicht größer als 250 s; kein brennendes Abtropfen beziehungsweise Entzünden der Bodenwatte; kein vollständiges Abbrennen der Proben; kein Nachglühen der Proben länger als 60 s nach Beflammsende
Klasse 94 V-2	Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen; kein Nachbrennen länger als 30 s nach Beflammsende; Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen (5 Proben) nicht größer als 250 s; kein vollständiges Abbrennen der Proben; kein Nachglühen der Proben länger als 60s nach Beflammsende
Klasse 94 V--	Kein Erfüllen der vorher genannten Kriterien

Flammtest

Der UL94 Flammtest wurde gemäß der Norm an 1,6 cm dicken Proben durchgeführt.

5 Tabelle 3: Ergebnisse des Flammtests: Formmassen mit rotem Phosphor.

	Beispiel 1	Vergleichsbsp.1.1
Komponente A	45,33% PA-66	65,33% PA-66
Komponente B	20% Polyimid B.2	-
Komponente c1	3,25%	3,25%
Komponente c2	-	-
Komponente D1	25% Glasfasern	25% Glasfasern
Komponente D2	6% Ethylenkopolymer	6% Ethylenkopolymer
Komponente D3a	0,07	0,07
Komponente D3c	0,35	0,35
UL 94 Flammtest	V0	V1

Tabelle 4: Ergebnisse des Flammtests: Formmassen mit phosphorhaltigen Verbindungen (Exolit OP 1312).

0

	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbsp.2.2
Komponente A	44,65% PA-66	44,65% PA-66	64,65% PA-66
Komponente B	20% Polyimid B.2	20% Polyimid B.1	
Komponente c1			
Komponente c2	10%	10%	10%
Komponente D1	25% Glasfasern	25% Glasfasern	25% Glasfasern
Komponente D3b	0,35	0,35	0,35
UL 94 Flammtest	V1	V1	V--

	Beispiel 4	Beispiel 5
Komponente A	59,65% PA-66	49,65% PA-66
Komponente B	15% Polyimid B.3	15% Polyimid B.3
Komponente c1	-	
Komponente c2	-	10
Komponente D1	25%	25%
Komponente D3c	0,35	0,35
UL 94 Flammtest	V2	V1

	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleichsbsp.6.2
Komponente A	59,65% PA-6	49,65% PA-6	64,65% PA-6
Komponente B	15% Polyimid B.3	15% Polyimid B.3	-
Komponente c1	-	-	-
Komponente c2	-	10%	10%
Komponente D1	25%	25%	25% (GF)
Komponente D3b	0,35	0,35	0,35
UL 94 Flammtest	V2	V0	V--

Patentansprüche:

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend
 - A) von 20 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines Polyamids,
 - 5 B) von 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens eines verzweigten Polyimids, gewählt aus Kondensationsprodukten von entweder
 - b1) mindestens einem Polyisocyanat mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül oder
 - b2) mindestens einem Polyamin mit im Mittel mehr als zwei Aminogruppen
 - 10 pro Molekül und
 - b3) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens drei COOH-Gruppen pro Molekül oder ihrem Anhydrid[0],
 - C) von 1 bis 59 Gew.-% mindestens eines Flammschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe
 - c1) der phosphorhaltigen Flammschutzmittel
 - c2) der stickstoffhaltigen Flammschutzmittel und deren Mischungen
 - 15 D) von 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% bezogen auf die Formmasse ergibt.
- 20 2. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1 wobei als Polycarbonsäure (b3) eine Polycarbonsäure mit mindestens vier COOH-Gruppen pro Molekül oder das betreffende Anhydrid ausgewählt wird.
- 25 3. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1 oder 2 wobei das Polyisocyanat (b1) ausgewählt ist aus oligomerem Hexamethylendiisocyanat, oligomerem Tetramethylendiisocyanat, oligomerem Isophorondiisocyanat, oligomerem Diphenylmethandiisocyanat, trimerem Toluylendiisocyanat und Mischungen der vorstehend genannten Polyisocyanate.
- 30 4. Thermoplastische Formmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 wobei das Polyimid (B) aus solchen Polyimiden gewählt wird, die ein Molekulargewicht M_w von 1.000 bis 200.000 g/mol aufweisen.
- 35 5. Thermoplastische Formmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 wobei das Polyimid (B) eine Polydispersität M_w/M_n von mindestens 1,4 aufweist.
- 40 6. Thermoplastische Formmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 wobei das Polyimid (B) einen Verzweigungsgrad von 10 bis 99,9 % aufweist.

7. Thermoplastische Formmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 wobei als stickstoffhaltiges Flamschutzmittel c2) eine heterocyclische Verbindung eingesetzt wird, die mindestens ein Stickstoffatom umfasst.

5 8. Verwendung der thermoplastischen Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Überzugmittel.

9. Verwendung der thermoplastischen Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellungen von Fasern, Folien oder Formkörpern.

10

10. Fasern, Folien oder Formkörper enthaltend eine thermoplastische Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L77/02 C08L77/06
ADD. C08L79/08 C08K3/00 C08K3/02 C08K5/00 C08K5/3492
C08K5/5313

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

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	<p>WO 2005/118698 A1 (GEN ELECTRIC [US]; PEREGO CARLO [IT]; MERCX FRANCISCUS PETRUS MARIA [N] 15 December 2005 (2005-12-15)</p> <p>page 2, paragraph 2 - paragraph 3</p> <p>page 4, paragraph 2 - paragraph 4</p> <p>page 5, paragraph 4 - page 8, paragraph 1</p> <p>page 11, paragraph 1 - page 13, paragraph 1</p> <p>page 20, paragraph 3 - page 21, paragraph 2</p> <p>example 11,</p> <p>claims 1,5-8,11,12,18-24,27</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2012

Date of mailing of the international search report

06/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Binder, Rudolf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059106

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2009/036018 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; GALLUCCI ROBERT R [US]; MISHRA SANJ) 19 March 2009 (2009-03-19)</p> <p>paragraph [0001] - paragraph [0005]</p> <p>paragraph [0035]</p> <p>paragraph [0044] - paragraph [0055]</p> <p>examples</p> <p>claims 1,4,8,11,17,19</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>WO 2004/072032 A2 (NASA [US]; VASQUEZ JUAN M [US]; CANO ROBERTO J [US]; JENSEN BRIAN J [U] 26 August 2004 (2004-08-26)</p> <p>paragraph [0003]</p> <p>paragraph [0008]</p> <p>paragraph [0011]</p> <p>paragraph [0014] - paragraph [0015]</p> <p>examples</p> <p>claims 1,5,10,11,16,20-24,36-41,50,51</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 2005118698	A1	15-12-2005	CN EP JP JP KR US WO	1980988 A 1749052 A1 4809331 B2 2007536401 A 20070019726 A 2006058432 A1 2005118698 A1	13-06-2007 07-02-2007 09-11-2011 13-12-2007 15-02-2007 16-03-2006 15-12-2005
WO 2009036018	A2	19-03-2009	CN EP US WO	101821338 A 2188339 A2 2009068432 A1 2009036018 A2	01-09-2010 26-05-2010 12-03-2009 19-03-2009
WO 2004072032	A2	26-08-2004	US US WO	2004249002 A1 2006063848 A1 2004072032 A2	09-12-2004 23-03-2006 26-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059106

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L77/02 C08L77/06

ADD. C08L79/08 C08K3/00

C08K3/02

C08K5/00

C08K5/3492

C08K5/5313

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2005/118698 A1 (GEN ELECTRIC [US]; PEREGO CARLO [IT]; MERCX FRANCISCUS PETRUS MARIA [N] 15. Dezember 2005 (2005-12-15)</p> <p>Seite 2, Absatz 2 - Absatz 3</p> <p>Seite 4, Absatz 2 - Absatz 4</p> <p>Seite 5, Absatz 4 - Seite 8, Absatz 1</p> <p>Seite 11, Absatz 1 - Seite 13, Absatz 1</p> <p>Seite 20, Absatz 3 - Seite 21, Absatz 2</p> <p>Beispiel 11,</p> <p>Ansprüche 1,5-8,11,12,18-24,27</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	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" 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

31. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Binder, Rudolf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/059106

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2009/036018 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; GALLUCCI ROBERT R [US]; MISHRA SANJ) 19. März 2009 (2009-03-19)</p> <p>Absatz [0001] - Absatz [0005]</p> <p>Absatz [0035]</p> <p>Absatz [0044] - Absatz [0055]</p> <p>Beispiele</p> <p>Ansprüche 1,4,8,11,17,19</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>WO 2004/072032 A2 (NASA [US]; VASQUEZ JUAN M [US]; CANO ROBERTO J [US]; JENSEN BRIAN J [U] 26. August 2004 (2004-08-26)</p> <p>Absatz [0003]</p> <p>Absatz [0008]</p> <p>Absatz [0011]</p> <p>Absatz [0014] - Absatz [0015]</p> <p>Beispiele</p> <p>Ansprüche 1,5,10,11,16,20-24,36-41,50,51</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2005118698	A1	15-12-2005	CN EP JP JP KR US WO	1980988 A 1749052 A1 4809331 B2 2007536401 A 20070019726 A 2006058432 A1 2005118698 A1	13-06-2007 07-02-2007 09-11-2011 13-12-2007 15-02-2007 16-03-2006 15-12-2005

WO 2009036018	A2	19-03-2009	CN EP US WO	101821338 A 2188339 A2 2009068432 A1 2009036018 A2	01-09-2010 26-05-2010 12-03-2009 19-03-2009

WO 2004072032	A2	26-08-2004	US US WO	2004249002 A1 2006063848 A1 2004072032 A2	09-12-2004 23-03-2006 26-08-2004
