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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2007 (03.05.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/048509 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/5313 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/009860

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2006 (12.10.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 050 956.8
25. Oktober 2005 (25.10.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ENDTNER, Jochen** [DE/DE]; Suevenstr. 6, 50679 Köln (DE). **BIENMÜLLER, Matthias** [DE/DE]; Josef-Lenders-Dyk 15, 47803 Krefeld (DE). **WANDERS, Martin** [DE/DE]; Krämersgasse 11, 51519 Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC POLYESTER

(54) **Bezeichnung:** HALOGENFREIE FLAMMGESCHÜTZTE THERMOPLASTISCHE POLYESTER

(57) **Abstract:** The present invention relates to halogen-free flame-retardant thermoplastic polyesters with UL94V0 classification and particularly good mechanical properties and high tracking resistance.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft halogenfrei flammgeschützte thermoplastische Polyester mit UL94V0-Klassifizierung und besonders guten mechanischen Eigenschaften und hoher Kriechstromfestigkeit.

WO 2007/048509 A1

Halogenfreie flammgeschützte thermoplastische Polyester

Die vorliegende Erfindung betrifft halogenfrei flammgeschützte thermoplastische Polyester mit UL94V0-Klassifizierung und besonders guten mechanischen Eigenschaften sowie hoher Kriechstromfestigkeit.

Der UL 94-Test wurde vom Underwriter Laboratory in USA entwickelt und befasst sich mit der tropfenden Polymer-Schmelze. Eine vertikal angeordnete Probe (127 mm x 12,7 mm x 12,7 mm) wird dabei mit einem Bunsenbrenner (Flamme 19 mm) gezündet (10 Sekunden). Erlischt die Flamme nach weniger als 30 Sekunden, wird nochmals 10 Sekunden gezündet. Bei der zweiten Zündung sind zu leicht verdampfende Flammschutzmittel schon verbraucht und die beim Brennen entstehende Polymer-Schmelze tropft auf Baumwollwatte. Wird diese durch die brennende Schmelze nicht gezündet und brennt die Probe weniger als 5 Sekunden, wird sie mit UL94V0 charakterisiert. Bei gleicher Brennzeit, aber brennender Baumwollwatte wird von UL94V2 gesprochen.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind viele Kunststoffe leicht brennbar. Um die von Kunststoffverarbeitern und teilweise vom Gesetzgeber geforderten hohen Flammschutzanforderungen erreichen zu können, müssen Kunststoffe daher in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden. Hierzu sind eine Vielzahl unterschiedlicher Flammschutzmittel und Flammschutzmittelsynergisten bekannt und auch kommerziell erhältlich. Aufgrund der vorteilhafteren Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgaszusammensetzung sowie aus ökologischen Gründen werden nicht-halogenierte Flammschutzmittelsysteme seit einiger Zeit bevorzugt eingesetzt.

Unter den nicht-halogenierten Flammschutzmitteln haben sich für thermoplastische Polyester insbesondere die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als besonders wirksam erwiesen. So wurden unter DE-A-2252258 (= US 3 900 444) Alkalisalze von Phosphinsäuren wie Natriumdimethylphosphinat bzw. Dinatriumethylenbis(methylphosphinat) als wirksame Flammschutzmittelkomponenten beschrieben. Diese müssen aber in Mengen bis zu 30 Gew.-% eingebracht werden und zeigen zum Teil einen ungünstigen korrosionsfördernden Einfluss auf die Verarbeitungsmaschinen.

Weiterhin sind in thermoplastischen Polyestern die Salze von Phosphinsäuren mit einem Metall der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt worden. Sie zeichnen sich gegenüber anderen halogenfreien Flammschutzmitteln wie z.B. Triphenylphosphat, Resorcin-bis-(diphenylphosphat) (RDP) oder Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) insbesondere durch gute Eigenschaften nach Wärmealterung aus (US-A-2005 013 7297)

Auch Kombinationen der genannten Phosphinsäuresalze mit stickstoffhaltigen Flammschutzmittelsynergisten (EP-A-0 006 568) wurden beschrieben, wobei sich bestimmte Stickstoffverbindungen mit höherer Temperaturstabilität und geringerer Flüchtigkeit wie z.B. Melamincyanurat, Melaminphosphat, Benzoguanamin, Dimelaminphosphat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melaminpyrophosphat und Harnstoffcyanurat als besonders vorteilhaft erwiesen haben (EP-B-0892829/US 6 365 071).

Unter den genannten Phosphinsäuresalzen haben sich organische Calcium- und Aluminiumphosphinate wie z.B. Calcium-bis[ethylmethylphosphinat] oder Aluminium-tris[ethylmethylphosphinat] insbesondere auch im Vergleich zu Zinkphosphinaten hinsichtlich der Flammschutzwirkung als besonders wirksam erwiesen (EP 0 699 708 B1/US 5 780 534).

Bei den genannten Calcium- und Aluminiumphosphinaten handelt es sich allerdings um Feststoffe, die – im Gegensatz zu einigen Zinkphosphinaten - bei den üblichen Verarbeitungsbedingungen nicht aufschmelzen (EP-A-1 454 912/US 2 004 176 506). Dadurch wird eine homogene Einarbeitung in Formmassen sehr erschwert. Dies führt einmal dazu, dass der Einsatz in dünnwandigen Artikeln wie Filmen, Folien und Fasern oder aber partiell dünnwandigen Bauteilen stark limitiert ist. Auch bleiben die mechanischen Eigenschaften der mit Calcium- oder Aluminiumphosphinaten flammgeschützten Polyester insbesondere hinsichtlich der für den Elektrobereich besonders wichtigen Eigenschaften Dehnung (Zugversuch nach ISO527 bzw. Biegeversuch nach ISO178) und Schlagzähigkeit (z.B. ISO180) weit hinter denen üblicher halogenhaltiger Vergleichsprodukte zurück. Der Feststoffcharakter der genannten Phosphinate kann sich darüber hinaus auch negativ auf die Schmelzviskosität der Formmasse auswirken. Kritisch muss auch angemerkt werden, dass auch bei hoher Dosierung, z.B. 20% Aluminium-tris(ethylmethylphosphinat) in einer mit 30% Glasfasern verstärkten Polyesterrezeptur nur Kriechstromfestigkeiten deutlich unterhalb von 600V beschrieben werden (EP-B-0 794 220).

In US-A-2005 013 7297 wird in einem anderen Zusammenhang eine flammgeschützte Polyesterrezeptur genannt, die neben Zinkphosphinat und einem stickstoffhaltigen Flammschutzmittel wie z.B. Melamincyanurat noch 0,1 bis 15% eines kohlebildenden Polymers, vorzugsweise auf Basis von Polyetherimiden oder Polyphenylensystemen enthält. Allerdings werden auch hier bei Rezepturen mit z.B. 30 Gew.-% Glasfaserverstärkung und UL94-V0 (1,6mm) Klassifizierung nur Schlagzähigkeiten mit maximal 30kJ/m² nach IZOD ISO 180/1U angegeben. Für Rezepturen mit UL94 V0 bei 0,8mm sinkt die Schlagzähigkeit sogar auf Werte unterhalb von 23kJ/m², was einen breiten Einsatz sehr einschränkt. UL-94-V0 ist ein genormtes Testverfahren zum Testen der Flammwidrigkeit, das im Abschnitt Beispiele genauer beschrieben wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine halogenfrei flammgeschützte Polyesterrezeptur mit einem unter üblichen Verarbeitungsbedingungen aufschmelzbaren

Metallphosphinat zur Verfügung zu stellen, um daraus Formteile herzustellen, die neben einer UL94-V0 Klassifizierung bei mindestens 1,6 mm Wandstärke auch gute mechanische und elektrische Eigenschaften zeigen, wobei Kriterien wie Schlagzähigkeit (IZOD nach ISO 180 1/U > 30 kJ/m²), Randfaserdehung (> 2,2% nach ISO 178) und Kriechstromfestigkeit (CTI A von 600V) von besonderer Bedeutung sind. Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass die GWIT-Prüfung nach IEC 60695-2-13 bei einer Glühdrahttemperatur von mindestens 750°C reproduzierbar bestanden wird.

Die GWIT-Prüfung nach IEC 60695-2-13 ist ein genormter Test für die Glühdrahtbeständigkeit und wird im Abschnitt Beispiele genauer beschrieben.

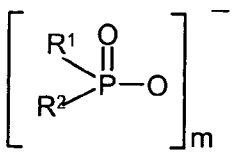
Es wurde nun überraschend gefunden, dass die gewünschten Eigenschaften weitestgehend realisiert werden können, wenn die Polyesterformmassen neben einer speziellen Kombination aus aufschmelzbarem Metallphosphinat und stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln auch eine spezielle Mischung aus Polybutylenterephthalat und mindestens einem weiteren thermoplastischen Polyester verschieden von Polybutylenterephthalat enthalten, wobei bestimmte anorganische Metallsalze eine zusätzliche Verbesserung der Eigenschaften bewirken können.

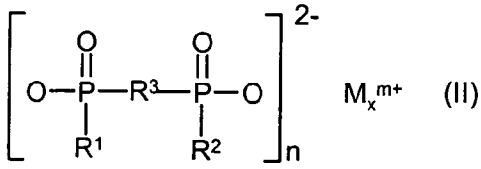
Gegenstand der Erfindung sind somit thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 1 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters, verschieden von Polybutylenterephtalat,

B) 1 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polybutylenterephtalats,

C) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrer Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrerer Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,





mit der Eigenschaft, dass sie bei Temperaturen unterhalb von 310°C, bevorzugt unterhalb von 280°C, besonders bevorzugt unterhalb von 250°C, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 220°C aufschmelzen, und worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder lineares oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkyl, und/oder für Aryl stehen,

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht,

m für 1 bis 4 steht,

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht,

D) 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Umsetzungsproduktes aus einer stickstoffhaltigen Verbindung mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) noch E) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 0,75 bis 3,5 Gew.-% mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefel-haltigen Metallverbindung, bevorzugt der zweiten Haupt- oder Nebengruppe, besonders bevorzugt Ca, Mg oder Zn, ganz besonders bevorzugt Zinkoxid und/oder Zinksulfid enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis E) oder anstelle von E) noch die Komponente F) 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis F) oder anstelle von E) oder F) noch G) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Gleit- und/oder Entformungsmittels enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die thermoplastischen Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis G) oder anstelle der Komponenten E), F) oder G) noch H) 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung weitere Additive enthalten.

Die Summe der Anteile der Komponenten ergänzt sich jeweils zu 100 Gew.-%.

Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Domininghaus in „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 5. Auflage (1998), S. 14, Polymere verstanden, deren Molekülketten keine oder

auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind.

Erfindungsgemäß sind also folgende Kombinationen der Komponenten denkbar: ABCD, ABCDE, ABCDEF, ABCDEFG, ABCDF, ABCDFG, ABCDG, ABCDH, ABCDEG, ABCDEH, ABCDFH, ABCDEFH, ABCDEGH, ABCDFGH, ABCDEFGH.

Als Komponente A) enthalten die thermoplastischen Formmassen erfindungsgemäß mindestens einen thermoplastischen Polyester, vorzugsweise teilaromatische Polyester, verschieden von Polybutylenterephthalat.

Die erfindungsgemäß als Komponente A) einzusetzenden thermoplastischen, bevorzugt teilaromatischen, Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenterephthalate mit Ausnahme der Polybutylenterephthalate, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenterephthalate und der Polytrimethylenterephthalate, besonders bevorzugt der Polyethylenterephthalate.

Unter teilaromatischen Polyestern versteht man Materialien, die neben aromatischen Molekülteilen auch aliphatische Molekülteile enthalten.

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Propandiol-1,3-reste.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder Reste aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure, Cyclohexandicarbonsäure.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Propandiol-1,3-glykolresten bis zu 20 Mol-% andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Butandiol-1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(ß-hydroxy-ethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3-ß-hydroxyethoxyphenyl)-propan oder 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674 (= US 4 035 958), DE-A 24 07 776, DE-A 27 15 932 (=US 4 176 224)).

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 (= US-A 3 692 744) beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 hergestellt werden (Polyethylen- und Polytrimethylen-terephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten und/oder Butandiol-1,4 hergestellt werden. Besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,3 cm^3/g bis 1,5 cm^3/g, vorzugsweise 0,4 cm^3/g bis 1,3 cm^3/g, besonders bevorzugt 0,5 cm^3/g bis 1,0 cm^3/g jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Die als Komponente A) erfindungsgemäß einzusetzenden thermoplastischen Polyester können auch im Gemisch mit anderen Polyestern und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Als Komponente B) enthalten die thermoplastischen Formmassen erfindungsgemäß Polybutylenterephthalat.

Polybutylenterephthalate im Sinne der Erfundung lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und Butandiol-1,4 nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polybutylenterephthalate enthalten mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polybutylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder Reste aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure, Cyclohexandicarbonsäure.

Die bevorzugten Polybutylenterephthalate können des weiteren neben Butandiol-1,4-resten bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 2 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Ethylenglycol, Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1.6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentan-diol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(ß-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3-ß-hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674 (= US 4 035 958), DE-A 24 07 776, DE-A 27 15 932 (=US 4 176 224)).

Die Polybutylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 (= US-A 3 692 744) beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säure-komponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polybutylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Butandiol-1,4 hergestellt werden.

Die als Komponente B) einzusetzenden Polybutylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,3 cm^3/g bis 1,5 cm^3/g, vorzugsweise 0,4 cm^3/g bis 1,3 cm^3/g, besonders bevorzugt 0,5 cm^3/g bis 1,0 cm^3/g jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Als Komponente C) enthalten die Formmassen erfindungsgemäß eines oder mehrere Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrere Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere, mit der Eigenschaft, dass sie bei Temperaturen unterhalb 310°C, bevorzugt unterhalb von 280°C, besonders bevorzugt unterhalb von 250°C, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 220°C aufschmelzen, und worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder lineares oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkyl und/oder für Aryl stehen,

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen und/oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder für Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht,

m für 1 bis 4 steht,

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht.

Bevorzugt steht M für Magnesium, Calcium, Aluminium, Titan und/oder Zink, besonders bevorzugt für Zink oder Titan, ganz besonders bevorzugt für Zink. Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, 1,3,5-Triazinverbindungen und Triethanolamin, besonders bevorzugt Melamin verstanden. Bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden und bedeuten lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl und/oder Phenyl. Besonders bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl. Bevorzugt bedeutet R^3 Methylen, Ethylen, N-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen, Phenylen, Naphthylen, Methyl-phenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methylnaphthylen, Ethylnaphthylen, tert.-Butylnaphthylen, Phenylmethylen, Phenylethylen, Phenylpropylen oder Phenylbutylen. Besonders bevorzugt bedeutet R^3 Phenylen oder Naphthylen. Geeignete Phosphinate sind in der WO-A 97/39053 beschrieben, deren Inhalt in Bezug auf die Phosphinate von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird. In WO 97/39 053 wird der Begriff „Phosphinsäuresalz“ für Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere verwendet.

Die Phosphinsäuresalze, die in wässrigem Medium hergestellt werden, sind demnach im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Gemäß WO 97/39 053 geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:

Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure. Die Salze der Phosphinsäuren können nach bekannten Methoden hergestellt werden, die in der EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt. Besonders bevorzugte Phosphinate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind deshalb Zinksalze des Dimethylphosphinats, des Ethylmethylphosphinats, des Diethyl-phosphinats und des Methyl-n-propylphosphinats sowie deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind die Zinksalze des Diethylphosphinats (Zink-bis[diethylphosphinat]).

Bevorzugt steht m für 2 oder 3, besonders bevorzugt für 2

Bevorzugt steht n für 1 oder 3, besonders bevorzugt für 1

Bevorzugt steht x für 1 oder 2, besonders bevorzugt für 1

Als erfindungsgemäß einzusetzende Komponente D) enthalten die Formassen mindestens ein Umsetzungsprodukt aus einer stickstoffhaltigen Verbindung mit Phosphorsäuren oder kondensierten Phosphorsäuren.

Bevorzugte stickstoffhaltige Verbindungen für diese Umsetzungsprodukte sind hierbei Allantoin, Ammonium, Benzoguanamin, Dicyandiamid, Guanidin, Glycolurile, Harnstoff und Melamin, Kondensationsprodukte des Melamins wie z.B. Melem, Melam oder Melon, sowie Derivate dieser Verbindung wie z.B. deren am Stickstoff substituierten Spezies.

Als Phosphorsäuren bzw. kondensierte Phosphorsäuren im Sinne der Erfindung gelten insbesondere Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Meta- und Polyphosphorsäure.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente D) um Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie Gemische der genannten Produkte. Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäuren versteht man hier Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen Melam, Melem oder Melon etc., mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren entstehen. Beispiele hierfür sind Dimelaminphosphat, Dimelaminpyrophosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze, wie sie z.B. in der WO-A

98/39306 (= US-A 6 136 973) beschrieben sind. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente D) um Melaminpolyphosphat. Melaminpolyphosphat ist in diversen Produktqualitäten kommerziell verfügbar. Beispiele hierfür sind u.a. Melapur® 200/70 (Fa. CIBA Melapur, Basel, Schweiz) sowie Budit® 3141 (Fa. Budenheim, Budenheim, Deutschland).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls als Komponente E) mindestens eine sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige Metallverbindung enthalten. Hierzu zählen erfindungsgemäß z.B. Bornitrid, Titannitrid, Titandioxid und Böhmit, insbesondere nanoskaliges Böhmit. Bevorzugte Metallverbindungen sind auch solche der zweiten Haupt- oder Nebengruppe. Dazu zählen erfindungsgemäß ZnO, insbesondere aktiviertes ZnO (z.B. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland), ZnS, $MgCO_3$, $CaCO_3$, Zinkborat, CaO, MgO, $Mg(OH)_2$, , Mg_3N_2, Zn_3N_2, $Zn_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, Calciumborat, Magnesiumborat oder deren Mischungen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Metalle sind Ca, Mg oder Zn, insbesondere Zinkborat und Zinksulfid, wobei Zinksulfid ganz besonders bevorzugt ist. Das Zinksulfid wird in der Regel als partikelförmiger Feststoff eingesetzt. Unter dem Begriff Zinkborat im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen Substanzen verstanden werden, die aus Zinkoxid und Borsäure zugänglich sind. Es sind verschiedene Hydrate der Zinkborate bekannt, z.B. $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$ und 2 $ZnO{\cdot}3\ B_2O_3{\cdot}3{,}5\ H_2O$, wobei Verbindungen der beiden vorgenannten Zusammensetzungen bevorzugt sind. Beispiele für einsetzbare Zinkborate sind in Gmelin Syst.-Nr.32, Zn, 1924, S. 248, Erg.-Bd., 1956, S. 971-972, Kirk-Othmer (4.) 4, 407-408, 10, 942; Ullmann (5.) A 4, 276; Winnacker-Küchler (4.) 2, 556 beschrieben.

Ebenso können die Komponenten E) als kompaktiertes Material sowie als Masterbatches in einem polymeren Trägermaterial eingesetzt werden. Die Komponenten E) können ferner oberflächenbehandelt bzw. mit bekannten Mitteln beschichtet sein. Hierzu zählen u.a. organische Verbindungen, die in monomerer, oligomerer und/oder polymerer Form aufgebracht sein können. Beschichtungen mit anorganischen Komponenten sind ebenfalls möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls E) als Komponente F) noch Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten. Es kann aber auch eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen beispielsweise auf Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat, Glaskugeln und/oder faserförmige Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffen auf der Basis von Kohlenstofffasern und/oder Glasfasern enthalten sein. Bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat und/oder Glasfasern eingesetzt. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß mineralische

teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit, Kaolin und/oder Glasfasern eingesetzt.

Insbesondere für Anwendungen, in denen Isotropie bei der Dimensionsstabilität und eine hohe thermische Dimensionsstabilität gefordert werden, wie beispielsweise in Kfz-Anwendungen für Karosserieaußenteile, werden bevorzugt mineralische Füllstoffe eingesetzt, insbesondere Talk, Wollastonit oder Kaolin.

Besonders bevorzugt können ferner auch nadelförmige mineralische Füllstoffe als Komponente F) eingesetzt werden. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel seien nadelförmige Wollastonite genannt. Bevorzugt weist das Mineral ein Länge : Durchmesser – Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, am meisten bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen nadelförmigen Mineralien liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm bestimmt mit einem CILAS GRANULOMETER.

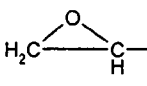
Der Füllstoff und/oder Verstärkungsstoff kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein, beispielsweise mit einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis. Die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Insbesondere bei Verwendung von Glasfasern können zusätzlich zu Silanen auch Polymerdispersionen, Filmbildner, Verzweiger und/oder Glasfaserverarbeitungshilfsmittel verwendet werden.

Die als Komponente F) gegebenenfalls erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzenden Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 7 und 18 µm, bevorzugt zwischen 9 und 15 µm haben, werden als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt. Die Fasern können mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein.

Gebräuchliche Haftvermittler auf Silanbasis für die Vorbehandlung sind Silanverbindungen beispielsweise der allgemeinen Formel (I)

(I) $(X\text{-}(CH_2)_q)_k\text{-}Si\text{-}(O\text{-}C_rH_{2r+1})_{4-k}$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X: NH_2-, HO-, ,

q: eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4,

r: eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2,

k: eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1.

Bevorzugte Haftvermittler sind Silanverbindungen aus der Gruppe Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Für die Ausrüstung der Füllstoffe werden die Silanverbindungen im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf den mineralischen Füllstoff zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Die teilchenförmigen Füllstoffe können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper einen kleineren d97- bzw. d50-Wert aufweisen, als die ursprünglich eingesetzten Füllstoffe. Die Glasfasern können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

In einer weiteren alternativen bevorzugten Ausführungsform können die Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls E) und/oder F) als Komponente G) auch mindestens ein Gleit- und Entformungsmittel enthalten. Hierzu eignen sich beispielsweise langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie deren Esterderivate oder Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid), Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse. Erfindungsgemäß werden bevorzugt Gleit- und/oder Entformungsmittel aus der Gruppe der niedermolekularen Polyethylenwachse sowie der Ester gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 8 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen mit 2 bis 40 C-Atomen eingesetzt, wobei Pentaerythrit-tetrastearat (PETS) ganz besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren alternativen bevorzugten Ausführungsform können die Formmassen zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls E) und/oder F) und/oder G) als Komponente H) noch weitere Additive enthalten. Übliche Additive sind z.B. Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren), Antistatika, weitere Flammschutzmittel, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weitere geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989 und im Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, München, 2001. Die Additive können alleine oder in Mischung bzw. in

Form von Masterbatchen eingesetzt werden oder vorweg der Komponente A) in der Schmelze zugemischt oder auf deren Oberfläche aufgebracht werden.

Als Stabilisatoren können zum Beispiel sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, sowie verschieden substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen eingesetzt werden.

Als UV-Stabilisatoren seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Im Falle von Schlagzähmodifikatoren (Elastomermodifikatoren, Modifikatoren) handelt es sich ganz allgemein um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid, Zinksulfid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel sowie andere Farbmittel zugesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Ruß bevorzugt.

Als Nukleierungsmittel können z.B. Natrium- oder Calciumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Als Verarbeitungshilfsmittel können zum Beispiel Copolymerisate aus mindestens einem α-Olefin mit mindestens einem Methacrylsäurester oder Acrylsäureester eines aliphatischen Alkohols eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei Copolymerisate, bei denen das α-Olefin aus Ethen und/oder Propen aufgebaut ist und der Methacrylsäurester oder Acrylsäureester als Alkoholkomponente lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 4 bis 20C-Atomen enthält. Besonders bevorzugt ist Acrylsäurebutylester und Acrylsäure-(2-ethyl)-hexylester.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Als weitere Flammschutzmittel kommen z.B. phosphorhaltige Flammschutzmittel ausgewählt aus den Gruppen der mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine, Phosphonate, Phosphite, Hypophosphite, Phosphinoxide und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können, in Frage. Auch andere hier nicht speziell

erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen vorzugsweise halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Hierzu zählen auch rein anorganische Phosphorverbindungen wie Borphosphathydrat oder roter Phosphor. Als weitere stickstoffhaltige Flammschutzmittel kommen solche aus der Gruppe der Allantoin-, Cyanursäure-, Dicyandiamid, Glycouril-, Guanidin- Ammonium- und Melaminderivate, bevorzugt Allantoin, Benzoguanamin, Glykouril, Melamin, Kondensationsprodukte des Melamins z.B. Melem, Melam oder Melom bzw. höher kondensierte Verbindungen dieses Typs und Addukte des Melamins mit weiteren Säuren wie z.B. mit Cyanursäure (Melamincyanurat) in Betracht. Als Synergisten sind z.B. Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid, Natriumantimonat und Antimonpentoxid und Zinnverbindungen wie z.B. Zinnstannat und Zinnborat geeignet. Ferner können auch Salze aliphatischer und aromatischer Sulfonsäuren und mineralische Flammschutzadditive wie Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxid, Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z.B. DE-A 4 236 122) Molybdänoxid sowie weitere Zinksalze und Magnesiumsalze eingesetzt werden. Auch können den Formmassen sogenannte Kohlenstoffbildner wie z.B Phenol-Formaldehydharze, Polycarbonate, Polyphenylether, Polyimide, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyphenylsulfide und Polyetherketone sowie Antitropfmittel wie Tetrafluorethylenpolymerisate als Flammschutzkomponente zugesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die Fasern, Folien und Formkörper, durch übliche technische Verfahren erhältlich aus den erfindungsgemäß beschriebenen thermoplastischen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis D)sowie in bevorzugten Ausführungen noch gegebenenfalls E), F), G) und/oder H).

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man Formmassen, enthaltend die Komponenten A bis D) sowie in bevorzugten Ausführungen noch gegebenenfalls E), F), G) und/oder H), einsetzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Spritzguss oder Extrusion, zu Formteilen, Fasern oder Halbzeugen verarbeitet werden. Beispiele für Halbzeuge sind Folien und Platten. Besonders bevorzugt ist die Spritzgießverarbeitung.

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

Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist die Verarbeitung der Formmassen über sogenannte Multiwerkzeuge, bei denen über ein Angusssystem mindestens 4 Formen, bevorzugt mindestens 8 Formen, besonders bevorzugt mindestens 12 Formen, am meisten bevorzugt mindestens 16 Formen in einem Spritzgussvorgang gefüllt werden.

Beispiele

Zum Nachweis der erfindungemäß beschriebenen Verbesserungen bei Flammwidrigkeit und Mechanik wurden zunächst durch Compoundierung entsprechende Kunststoff-Formmassen angefertigt. Die einzelnen Komponenten wurden hierzu in einem Zweiwellenextruder (ZSK 32 Mega Compounder der Fa. Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Deutschland)) bei Temperaturen zwischen 270 und 335°C gemischt, als Strang ausgetragen, bis zur Granulierfähigkeit abgekühlt und granuliert. Nach dem Trocknen (in der Regel 2h bei 120°C im Vakuumtrockenschrank) erfolgte die Verarbeitung des Granulates zu Prüfkörpern.

Die Prüfkörper für die in den Tabellen 1 - 2 aufgeführten Untersuchungen wurden auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 bei einer Massetemperatur von ca. 270°C und einer Werkzeugtemperatur von ca. 90°C verspritzt:

- Prüfstäbe 80x10x4 mm (gem. ISO 178 bzw. ISO180/1U)
- ASTM-Normprüfkörper für die UL94V-Prüfung
- Prüfkörper für die Glühdrahtprüfung nach DIN EN 60695-2-1

Die Flammwidrigkeit der Formmassen wurde zum einen nach der Methode UL94V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, „Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 14 bis S. 18 Northbrook 1998) bestimmt.

Die Glühdrahtbeständigkeit wurde anhand der Glühdrahtprüfung GWFI (Glow-Wire Flammability-Index) nach IEC 60695-2-12 sowie an der Glühdrahtentzündlichkeitsprüfung GWIT (Glow-Wire-Ignition-Temperature) nach 60695-2-13 bestimmt. Bei der GWFI-Prüfung wird an 3 Prüfkörpern (beispielsweise an Platten der Geometrie 60 x 60 x 1,5 mm) mit Hilfe eines glühenden Drahtes bei Temperaturen zwischen 550 und 960°C die maximale Temperatur ermittelt, bei der eine Nachbrennzeit von 30 Sekunden nicht überschritten wird und die Probe nicht brennend abtropft. Bei der GWIT-Prüfung wird bei einer vergleichbaren Messprozedur die Glühdrahtentzündungstemperatur angegeben, die 25K (30K zwischen 900°C und 960°C) höher ist als die maximale Glühdrahttemperatur, die in 3 aufeinander folgenden Tests auch während der Einwirkzeit des Glühdrahtes nicht zur Entzündung führt. Als Entzündung gilt dabei eine Flamme mit Brennzeit ≥ 5sec.

Mechanische Kennwerte erhielt man aus Schlagzähigkeitsmessungen nach IZOD (ISO 180/1U, 23°C) oder aus Biegeexperimenten gemäß ISO 178 (Biegemodul, Randfaserdehnung und Biegefestigkeit).

In den Versuchen wurde verwendet:

Komponente A: Lineares Polyethylenterephthalat mit einer intrinsischen Viskosität von ca. 0,74 cm^3/g (gemessen in Phenol : 1,2-Dichlorbenzol = 1:1 bei 25°C)

Komponente B: Lineares Polybutylenterephthalat (Pocan® B 1300, Handelsprodukt der Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland) mit einer intrinsischen Viskosität von ca. 0,93 cm^3/g (gemessen in Phenol : 1,2-Dichlorbenzol = 1:1 bei 25°C)

Komponente C: Zink-bis[diethylphosphinat] (Exolit® OP950 der Clariant GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland)

Komponente V/1: System nach Formel (I) mit $R^1 = R^2$ = Ethyl und M = Aluminium [gemäß EP-A 803508 / EP-A 944637]

Komponente V/2: Melamincyanurat, (Melapur®, der Fa. CIBA, Basel, Schweiz)

Komponente D: Melaminpolyphosphat (Melapur® 200/70 der Fa. CIBA, Basel, Niederlande)

Komponente E: Zinksulfid

Komponente F: Mit silanhaltigen Verbindungen beschlichtete Glasfaser mit einem Durchmesser von 10 µm (CS 7967, Handelsprodukt der Lanxess N.V., Antwerpen, Belgien)

Komponente G: Für die Verwendung in thermoplastischen Polyestern gebräuchliche Entformungsmittel wie z.B. Polyethylenwachs oder Pentaerythrit-tetrastearat (PETS)

Die verwendeten Entformungsmittel (Komponente G) stimmen für entsprechende Vergleichsbeispiele und Beispiele jeweils in Art und Menge überein, und zwar mit G = 0,3.

Komponente H: weitere Additive

Als weitere Additive wurden die folgenden, für die Verwendung in thermoplastischen Polyestern gebräuchlichen Komponenten eingesetzt:

Nukleierungsmittel: Talkum [CAS-Nr. 14807-96-6] in Mengen von 0,05 bis 0,65 Gew.-%.

Thermostabilisator: Übliche Stabilisatoren auf Basis von Phenylphosphiten in Mengen von 0,05 bis 0,65 Gew.-%.

Die verwendeten weiteren Additive (Komponente H) stimmen für entsprechende Vergleichsbeispiele und Beispiele jeweils in Art und Menge überein, und zwar mit H = 0,7 Gew.-%.

Die Summe der Anteile der Komponenten ergänzt sich zu 100 Gew.-%.

Tabelle 1

Komponente	Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl. 3	Vgl. 4
A	19	19	20	19
B	29,5	29,5	29	29
C	10	8	10	10
V/1				
D	10	12		
V/2			10	15
E	0,5	0,5		
F	30	30	30	30
G	0,3	0,3	0,3	0,3
H	0, 7	0, 7	0, 7	0, 7
UL 94 (0.8 /1.6 mm)	V2/V0	V0 / V0	-/n.b.	-/V2
GWFI (1.5 mm)	960°C	960°C	960°C (2,1)	960°C
GWIT (1.5 mm)	775°C	960°C	-	>775°C
CTI A [V]	600	600	-	-
IZOD Schlagzähigkeit (ISO 180/1U 23 °C)	46 kJ/m^2	33 kJ/m^2	37,3 kJ/m^2	29 kJ/m^2
Biegefestigkeit [MPa]	185	170	175	158
Randfaserdehnung bei Höchstkraft [%]	2,9	2,3	2,3	2,0
Biegemodul [MPa]	9700	9600	9800	10600

Angaben der Komponenten in Gew.-% bezogen auf die Gesamtformmasse

Tabelle 2

Komponente	Vgl. 5	Vgl. 6	Vgl. 7
A	20	20	0
B	29	26,5	49
C			
V/1	6,5	22,5	10
D	3,5		
V/2	10		10
E			
F	30	30	30
G	0,3	0,3	0,3
H	0, 7	0,7	0,7
UL 94 (0.8 /1.6 mm)	V2/V0	V0/V0	V0/V0
GWFI (1.5 mm)	960°C	-	-
GWIT (1.5 mm)	750°C	>775°C	-
CTI A [V]	500	-	-
IZOD Schlagzähigkeit (ISO 180/1U 23 °C)	29 kJ/m^2	26 kJ/m^2	23kJ/m^2
Biegefestigkeit [MPa]	175	153	137
Randfaserdehnung bei Höchstkraft [%]	1,9	1,7	1,9
Biegemodul [MPa]	11300	11300	10300

Tabelle 1 bis 2 zeigen, dass nur die spezielle erfindungsgemäße Kombination in Bsp. 1 und Bsp. 2 sowohl hinsichtlich der Flammwidrigkeit (UL94 V0 und GWIT 775°C mindestens bei 1,5mm) als auch in der Mechanik (IZOD-Schlagzähigkeit >31kJ/m² und Randfaserdehnung mindestens 2,3%) gegenüber dem Stand der Technik sehr gute Werte zeigt. Bei Austausch der Komponente D durch V/2 wird UL94 V0 auch dann nicht mehr erfüllt, wenn man die Konzentration an V/2 erhöht [Vgl. 3 und Vgl. 4]. Ein Austausch von C und D durch V/1 führt zwar zu einer guten Flammwidrigkeit, allerdings nimmt dabei Randfaserdehnung und Schlagzähigkeit drastisch ab [Vgl. 6]. Selbiges gilt auch für Kombinationen aus V/1, D und V/2 in [Vgl. 5]. Hervorzuheben ist auch, dass eine Kombination gemäß dem Stand der Technik aus V/1 und V/2, aber unter Verzicht auf Komponente A zwar ebenfalls gute Flammwidrigkeiten zeigt, hinsichtlich Mechanik und Schlagzähigkeit aber sehr unbefriedigend ist [Vgl. 7].

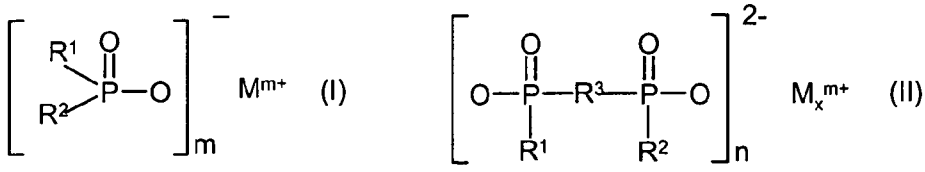
Patentansprüche:

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 1 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters, verschieden von Polybutylenterephthalat,

B) 1 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polybutylenterephthalats,

C) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrer Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder eines oder mehrerer Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



(I) (II)

mit der Eigenschaft, dass sie bei Temperaturen unterhalb von 310°C aufschmelzen, und worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff und/oder lineares oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkyl, und/oder für Aryl stehen,

R^3 für lineares oder verzweigtes C_1-C_{10}-Alkylen, C_6-C_{10}-Arylen oder für C_1-C_6-Alkylarylen oder Aryl-C_1-C_6-alkylen steht,

M für Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Aluminium, Zink, Titan, Zirkon, Silizium, Zinn und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht,

m für 1 bis 4 steht,

n für 1 bis 3 steht und

x für 1 und 2 steht,

D) 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Umsetzungsproduktes aus einer stickstoffhaltigen Verbindung mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren.

2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich zu den Komponenten A) bis D) noch E) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer sauerstoff-, stickstoff- oder schwefel-haltigen Metallverbindung, enthalten.

3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich zu den Komponenten A) bis E) oder anstelle von E) noch die Komponente F) 0,1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich zu den Komponenten A) bis F) oder anstelle von E) oder F) noch G) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Gleit- und/oder Entformungsmittels enthalten.

5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich zu den Komponenten A) bis G) oder anstelle der Komponenten E), F) oder G) noch H) 0,01 bis 40 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung weitere Additive enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in den genannten Gewichtsanteilen durch Schmelzextrusion vermischt.

7. Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 5 durch Spritzguss oder Extrusion.

8. Multiwerkzeuge erhältlich durch Füllen von mindestens 4 Formen mit Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in einem Spritzgussvorgang über ein Angusssystem.

9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

10. Verwendung der Fasern, Folien und Formkörper gemäß Anspruch 7 im Haushalt, der Industrie, in Medizin, in Kraftfahrzeugen, in Flugzeugen, in Schiffen, in Raumschiffen sowie in anderen Fortbewegungsmitteln, in Büroausstattungen sowie in Gegenständen und Gebäuden die einen erhöhten Brandschutz erfordern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/009860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/5313 C08K5/3492 C08L67/02

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)
C08K 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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/67326 A (BASF AG [DE]; KLATT MARTIN [DE]; NAM MICHAEL [DE]; FISCH HERBERT [DE]) 29 December 1999 (1999-12-29) page 4, paragraph 4 page 5, line 10 - line 42 page 10, line 28 - page 11, line 32 page 23, line 11 - page 24, line 45	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 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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 January 2007	31/01/2007

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	Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/009860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9967326 A	29-12-1999	AU 4771399 A	10-01-2000
		DE 19827845 A1	30-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/009860

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/5313 C08K5/3492 C08L67/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K 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, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/67326 A (BASF AG [DE]; KLATT MARTIN [DE]; NAM MICHAEL [DE]; FISCH HERBERT [DE]) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Seite 4, Absatz 4 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 42 Seite 10, Zeile 28 - Seite 11, Zeile 32 Seite 23, Zeile 11 - Seite 24, Zeile 45	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

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
17. Januar 2007	31/01/2007

Name und Postanschrift der Internationalen 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	Andriollo, Giovanni

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/009860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9967326 A	29-12-1999	AU 4771399 A	10-01-2000
		DE 19827845 A1	30-12-1999