(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 037 019 A1** 2009.02.12

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 037 019.0**
(22) Anmeldetag: **06.08.2007**
(43) Offenlegungstag: **12.02.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C08K 5/5313*** (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)

(71) Anmelder:
Clariant International Limited, Muttenz, CH

(74) Vertreter:
Mikulecky, K., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass., 60326 Frankfurt

(72) Erfinder:
Hörold, Sebastian, Dr., 86420 Diedorf, DE; Wanzke, Wolfgang, Dr., 86161 Augsburg, DE

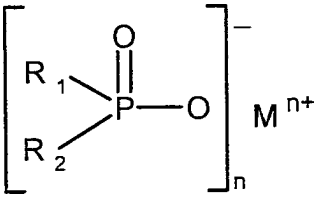
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE10 2005 050956 A1
DE10 2004 023085 A1
DE 199 60 671 A1
US2005/01 37 297 A1
EP 18 82 717 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Flammschutzmittelmischung für thermoplastische Polymere sowie flammwidrige Polymere**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Flammschutzmittelmischungen für thermoplastische Polymere, enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Al (Komponente A) und ein schmelzbares Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Zn (Komponente B),



worin
R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt, und/oder Aryl;
n 1 bis 3
bedeuten, wobei Komponente A in 5-95 Gew.-% und Komponente B in 5-95 Gew.-% enthalten ist, sowie flammwidrige Polymere.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Flammschutzmittelmischung für thermoplastische Polymere sowie flammwidrige Polymere.

[0002] Als Flammschutzmittel für teilaromatische, teilkristalline Polyamide die zu den thermoplastischen Polymeren gehören, werden bevorzugt Halogenverbindungen oder roter Phosphor eingesetzt, da diese bei Temperaturen von über 300°C, wie sie für die Herstellung und Verarbeitung derartiger Formmassen notwendig sind, noch ausreichend thermische Stabilität aufweisen. Halogenhaltige flammgeschützte Polyamide sind aber neben anderen Nachteilen toxikologisch bedenklich, da sie bei der Entsorgung durch Verbrennen halogenhaltige Substanzen freisetzen. Polyamide, die roten Phosphor enthalten, besitzen eine dunkle Eigenfarbe, wodurch die Möglichkeiten zur Einfärbung beschränkt sind. Darüber hinaus sind bei der Herstellung und Verarbeitung von teilaromatischen Polyamiden mit rotem Phosphor als Flammschutzmittel wegen der erforderlichen hohen Temperaturen und der Bildung von toxischem Phosphin erhebliche Sicherheitsvorkehrungen notwendig.

[0003] Aus diesen Gründen werden Flammschutzmittelmischungen vorgeschlagen, welche die oben genannten Nachteile nicht besitzen.

[0004] Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) haben sich als wirksame flammhemmende Zusätze für thermoplastische Polymere erwiesen (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als beispielsweise die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708). In der DE-A-196 07 635 werden Calcium- und Aluminiumphosphinate als besonders effektive Flammschutzmittel für Polyamide beschrieben. Unter Polyamiden werden Polymere verstanden, die über eine Amidgruppe wiederkehrende Einheiten in der Polymerkette enthalten. Als besonders geeignete Polyamide werden Polyamid 6 und Polyamid 66 genannt. Daraus hergestellte Formmassen erreichen nach UL94 die Brandklasse V0 bei einer Probekörperdicke von 1,2 mm.

[0005] Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP 97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

[0006] Unter anderem wurden Melamin und Melaminverbindungen als wirksame Synergisten beschrieben, beispielsweise Melamincyanurat und Melaminphosphat, die selbst auch eine gewisse Flammschutzwirkung in bestimmten Thermoplasten haben, in Kombination mit Phosphinaten aber deutlich wirksamer sind.

[0007] Auch höhermolekulare Derivate des Melamins wie die Kondensationsprodukte Melam, Melem und Melon sowie entsprechende Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Phosphorsäure wie Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphate sind als Flammschutzmittel beschrieben worden. Die benötigten Zugabemengen in thermoplastischen Kunststoffen sind jedoch relativ hoch, insbesondere bei glasfaserverstärkten Materialien.

[0008] Die DE-A-103 16 873 beschreibt flammgeschützte Polyamidformmassen, bestehend aus 30–80 Gew.-% eines teilaromatischen, teilkristallinen Polyamids und 1–30 Gew.-% eines Phosphinsäure- oder Diphosphinsäuresalzes als Flammschutzmittel. In teilaromatischen Polyamiden wird eine bessere Wirksamkeit der Phosphinsäuresalze beschrieben als in aliphatischen Polyamiden.

[0009] Da man wegen der Miniaturisierung, insbesondere in der Elektronik-Industrie, sehr dünnwandige Komponenten herstellt, wird für die dafür eingesetzten Formmassen eine Brandklassierung gemäß UL94 von V0 bei 0,4 mm gefordert. Darüber hinaus ist eine gute Fließfähigkeit der Polyamide für dünnwandige Anwendungen wichtig.

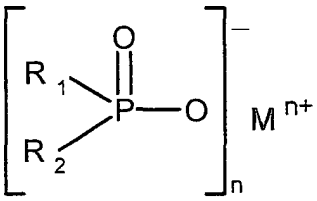
[0010] Nachteilig bei den beschriebenen Zusätzen von Flammschutzmitteln ist der Rückgang der Fließfähigkeit im Vergleich zum nicht Hammgeschützten Polyamid durch den Anteil an nichtschmelzenden Feststoffen.

[0011] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Flammschutzmittelmischung sowie gut fließende Polymere zur Verfügung zu stellen, die mit halogenfreiem Flammschutz UL 94 V-0 bei 0,4 mm Wandstärke erreichen und in ihrer Fließfähigkeit ähnliche Werte wie nicht flammgeschützte Polymere erreichen.

[0012] Es wurden nun überraschend gefunden, das Mischungen aus Aluminium- und Zinkphosphinaten in bestimmten Polymeren wirksamere Flammschutzmittel darstellen als Aluminium- oder Zinkphosphinate allein und zudem höhere Fließfähigkeiten erreicht werden können als bei Verwendung von Aluminiumphosphinaten allein. Es wurde weiterhin überraschend gefunden, das die hohe Wärmeformbeständigkeit der Polymere, insbesondere der Polyamide weitgehend erhalten bleibt nach Zusatz der Phosphinate und die Phosphinate/Polymer-Mischungen bei hohen Temperaturen verarbeitet werden können, ohne das es zu Polymerabbau oder Verfärbungen kommt.

[0013] Wegen ihrer Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen und des günstigen Brandverhaltens eignen sich diese Polymere, insbesondere die Polyamide sehr gut zur Herstellung von dünnwandigen Formkörpern für die Elektro- und Elektronik-Industrie.

[0014] Die Erfindung betrifft daher eine Flammschutzmittelmischung für thermoplastische Polymere, enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Al (Komponente A) und ein schmelzbares Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Zn (Komponente B),

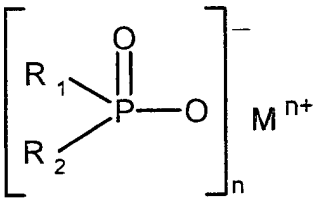


(I)

worin
R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
n 1 bis 3;
bedeuten, wobei Komponente A in 5–95 Gew.-% und Komponente B in 5–95 Gew.-% enthalten ist. Bevorzugt ist Komponente A in 50–95 Gew.-% mit Komponente B in 5–50 Gew.-% enthalten.

[0015] Bevorzugt ist die Komponente in 50–95 Gew.-% und die Komponente B in 5–50 Gew.-% enthalten.

[0016] Die Erfindung betrifft ebenfalls flammwidrige Polymere, die als Flammschutzmittel eine Mischung aus einem Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Al (Komponente A) und einem schmelzbaren Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Zn (Komponente B),



(I)

worin
R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
n 1 bis 3;
bedeuten, enthalten.

[0017] Bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

[0018] Bevorzugt sind R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei dem Polymer um Polyamide, Polyester, Polyesteramide oder Mischungen davon.

[0020] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren im Falle von Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ.

[0021] Bevorzugt handelt es sich – wenn es sich bei den Polymeren um Polyamide handelt – um solche Polyamide, die als aromatische Diamine Phenylendiamine oder Xylylendiamine enthalten.

[0022] Bevorzugt handelt es sich – wenn es sich bei den Polymeren um Polyamide handelt – um solche Polyamide, die als aromatische Dicarbonsäuren Terephthalsäure oder Isophthalsäure enthalten.

[0023] Bevorzugt können die erfindungsgemäßen flammwidrigen Polymere als weitere Komponente C eine Stickstoff-, Phosphor- oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung enthalten.

[0024] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate, Melampolyphosphate, Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate.

[0025] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Melaminkondensationsprodukte wie Melam, Melem und/oder Melon.

[0026] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße flammwidrige Polymer als Komponente C oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid, Guanidin und/oder Carbodiimide.

[0027] Besonders bevorzugt sind Melaminpolyphosphat oder Melamincyanurat.

[0028] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße flammwidrige Polymer als Komponente D eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt.

[0029] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente D um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen.

[0030] Bevorzugt handelt sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumoxid, -hydroxid oder -phosphat oder Böhmit.

[0031] Besonders bevorzugt sind Zinkborat oder Böhmit.

[0032] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße flammwidrige Polymer 60 bis 97 Gew.-% Polymer, 2 bis 30 Gew.-% Komponente A und 1 bis 10 Gew.-% Komponente B.

[0033] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße flammwidrige Polymer auch 43 bis 93 Gew.-% Polymer, 5 bis 15 Gew.-% Komponente A, 2 bis 10 Gew.-% Komponente B, 0 bis 10 Gew.-% Komponente C und 0 bis 5 Gew.-% Komponente D.

[0034] Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

[0035] Bevorzugte Polymere der Erfindung sind Polyamide und Polyester.

[0036] Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6, Polyamid 12, teilaromatische Polyamide und/oder Polyamid 66. Bevorzugt handelt es sich dabei um teilkristalline Polyamide.

[0037] Als erfindungsgemäß geeignete teilaromatische, teilkristalline Polyamide können entweder Homopolyamide oder Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie aus Aminocarbonsäuren bzw. der entsprechenden Lactame abgeleitet sind. Geeignete Dicarbonsäuren sind aromatische und aliphatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azeiainsäure, Sebazinsäure, Dodekandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Geeignete Diamine sind aliphatische und cycloaliphatische Diamine wie beispielsweise Hexamethylendiamin, No-

namethylendiamin, Dekamethylerdiamin, Dodekarnethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Di-(4-diaminocyclo-hexyl)-methan, Di-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan. Geeignete Aminocarbonsäuren sind Aminocapronsäure und Aminolaurinsäure, die auch in Form der entsprechenden Lactame Caprolactam und Laurinlactam eingesetzt werden können.

[0038] Die Schmelzpunkte dieser teilaromatischen Polyamide liegen zwischen 280 und 340°C, bevorzugt zwischen 295 und 325°C.

[0039] Besonders bevorzugt bei den Polyamiden sind solche, die aus Terephtalsäure (TPS), Isophtalsäure (IPS) und Hexamethyldiamin oder aus Terephtalsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin gebildet worden sind. Als günstige Verhältnisse haben sich dabei ca. 70:30 TPS:IPS bzw. 55:45 TPS:Adipinsäure herausgestellt. Die überlegenen Eigenschaften werden insbesondere durch diese beiden speziellen Polyamide realisiert.

[0040] Copolyamide sind solche Produkte, die aus mehr als einem Polyamid-bildenden Monomeren hergestellt werden. Durch die Auswahl der Monomeren und des Mischungsverhältnisses kann man die Eigenschaften der Polyamide in einem sehr weiten Bereich variieren. Gegenüber den aliphatischen Copolyamiden sind bestimmte Copolyamide mit aromatischen Monomeren interessante technische Produkte. Sie zeichnen sich durch eine höhere Glasübergangstemperatur und durch einen höheren Schmelzpunkt der teilkristallinen Bereiche und damit mit einer für die praktische Verwendung ausreichenden Wärmeformbeständigkeit aus. So lassen sich ausgehend von Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und Polyaminen wie Hexamethylendiamin teilkristalline Polyamide mit hoher Wärmeformbeständigkeit herstellen.

[0041] Erfindungsgemäß geeignete teilaromatische Copolyamide sind beispielsweise in Becker/Braun Kunststoff Handbuch 3/4, Polyamide, herausgegeben von L. Bottenbruch und R. Binsack, Kapitel 6, teilaromatische und aromatische Polyamide, S. 803–845, beschrieben, worauf ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0042] Erfindungsgemäß geeignete teilaromatische Copolyamide können auch Blockcopolymere der vorgenannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefincopolymeren, Ionomeren, oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("IM-Polyamidsysteme").

[0043] Die thermoplastischen Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenterephthalate. 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.

[0044] 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).

[0045] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt werden (Polyethylen-, Polytrimethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

[0046] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

[0047] Im Folgenden umfasst der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere.

[0048] Die Phosphinsäuresalze, die in wässrigem Medium hergestellt werden, sind im Wesentlichen monomere Verbindungen. in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

[0049] Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:
Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure,

Methyl-phenyl-phosphinsäure und Diphenylphosphinsäure.

[0050] In der vorliegenden Erfindung werden DEPAl (Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure) und DEPZN (Zinksalz der Diethylphosphinsäure) im Verhältnis von 7:1 bis 1:1, bevorzugt im Verhältnis 5:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt im Verhältnis 5:1 bis 4:1 eingesetzt.

[0051] Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei beispielsweise in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

[0052] Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalze-Mischung kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im Allgemeinen verwendet man 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren und der Art der Komponenten C und D ab. Bevorzugt sind 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse.

[0053] Die vorgenannten Phosphinsäuresalze können für die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Kombination je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze beispielsweise zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Die Phosphinsäuresalze, wie sie gemäß der Erfindung in der Flammschutzmittel-Kombination eingesetzt werden, sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter den üblichen Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für thermoplastische Polymere nicht flüchtig.

[0054] Die flammhemmenden Komponenten A und B sowie gegebenenfalls C und D können in die Polyamide eingearbeitet werden, indem etwa alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B sowie gegebenenfalls C und D können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

[0055] Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Komponenten A und B sowie gegebenenfalls C und D einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgussmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

[0056] Als weitere Komponenten können die erfindungsgemäßen Polyamide 5–60 Gew.-% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen enthalten. Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien faserförmige Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaliumtitanatwhisker genannt, wobei Glasfasern bevorzugt sind. Die Einarbeitung der Glasfasern in die Formmassen kann entweder in Form endloser Stränge (Rovings) oder in geschnittener Form (Kurzglasfasern) erfolgen. Zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den teilaromatischen Polyamiden können die verwendeten Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Der Durchmesser der üblicherweise verwendeten Glasfaser liegt im Bereich von 6 bis 20 µm.

[0057] Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich unter anderen Glaskugeln, Kreide, gepulverter Quarz, Talkum, Wollastonit, Kaolin, Glimmer.

[0058] Übliche Additive sind beispielsweise Wärmeschutzmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Antdripping-Mittel.

[0059] Die erfindungsgemäßen flammwidrigen Polyamide eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, beispielsweise durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

[0060] Der Brandschutz elektrischer und elektronischer Ausrüstungen ist in Vorschriften und Normen zur Produktsicherheit festgelegt. In den USA werden brandschutztechnische Prüf- und Zulassungsverfahren von Underwriters Laborstories (UL) durchgeführt. Die UL Vorschriften werden heute weltweit akzeptiert. Die Brandprüfungen für Kunststoffe wurden entwickelt, um den Widerstand der Materialien gegenüber Entzündung und Flammenausbreitung zu ermitteln.

[0061] Je nach Brandschutzanforderungen müssen die Materialien horizontale Brenntests (Klasse UL 94 HB oder die strengeren vertikalen Tests (UL 94 V2, V1 oder V-0) bestehen. Diese Prüfungen simulieren Zündquellen geringer Energie, die in Elektrogeräten auftreten und auf Kunststoffteile elektrischer Baugruppen einwirken können.

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6: ®Durethan A 30 (Fa. Bayer AG, D)
PBT: Ultradur 4500 (Fa. BASF, D)

Teilaromatische Polyamide:

Polyamid 6T/66: ®Zytel HTN FE 8200 (Fa. DuPont, USA): Polyamid aus Terephthalsäure, Diaminohexan, 2-Methyldiaminopentan
Glasfasern: Vetrotex EC 10 983, Fa. Vetrotex, Frankreich, für Polyamide
Glasfasern: Vetrotex EC 10 952, Fa. Vetrotex, Frankreich, für PBT

Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im Folgenden als DEPAL bezeichnet
Zinksalz der Diethylphosphinsäure, im Folgenden als DEPZN bezeichnet,
Schmelzpunkt 200°C
Böhmit: ®Apyral AOH 60, Fa. Nabaltec, D
Zinkborat: ®Firebrake 500, Borax, USA
Melaminpolyphosphat, im Folgenden als MPP bezeichnet, ®Melapur 200, Ciba SC, Schweiz
Melamincyanurat, im Folgenden als MC bezeichnet, ®Melapur MC 50, Ciba SC, Schweiz

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff- Formmassen

[0062] Die Polymere wurden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz ZSE 25/44) bei Temperaturen von 260 bis 280°C (PA 6.6-GV) bzw. von 300 bis 320°C (teilaromatische Polyamide) verarbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

[0063] Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis vermischt und über einen Seiteneinzug der Polymerschmelze zugegeben. Die Glasfasern wurden ebenfalls über einen Seiteneinzug zugegeben.

[0064] Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laborstories) und der Glühdrahtprüfung nach IEC 60695-2 auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Spritzen von Fließspiralen ermittelt. Die Länge des Fließweges ist ein Maß für die Fließfähigkeit unter Spritzgussbedingungen.

[0065] Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt. Soweit nicht anders Angegeben, handelt es sich bei Mengenangaben immer um Gew.-%.

[0066] Die Tabelle 1 zeigt, dass mit DEPAL in teilaromatischem Polyamid in 15% Dosierung ein V-0 erreicht, mit DEPZN in gleicher Konzentration nicht. Die Fließfähigkeit der Compounds ist mit Depzn höher als mit DEPAL. Es wurde nun überraschend gefunden, dass DEPAL partiell durch DEPZN ersetzt werden kann bei Erhalt der Brandklasse, aber unter Verbesserung der Fließfähigkeit. Der Zusatz von Calciumstearat zur Verbesserung der Fließfähigkeit, wie es dem Stand der Technik entspricht, bewirkt dagegen nur eine vergleichsweise geringe Verbesserung der Fließlänge.

Tabelle 1:

Depal und Depzn als Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem PA 6T/66 (Vgl. = Vergleich)

Beispiele	1 (Vgl.)	2 (Vgl.)	3 (Erf.)	4 (Erf.)	5 (Vgl.)
Polyamid 6T/66	55	55	55	55	54,65
Glasfasern	30	30	30	30	30
DEPAL	15		13	10	15
DEPZN		15	2	5	
Calciumstearat					0,35
UL 94 0.8 mm	V-0	n. k.	V-0	V-0	V-0
Fließlänge in cm	37	48	44	48	39

*)n. k. = nicht klassifizierbar

[0067] Die Tabelle 2 zeigt, dass die Kombination von DEPAL und DEPZN gute mechanische Werte liefert, vergleichbar mit denen des nicht flammgeschützten Polyamid Compounds. Es werden keine Verfärbungen und kein Polymerabbau beobachtet, trotz der Verarbeitungstemperatur des Polyamids 6T/66 von 300°C.

Tabelle 2:

DEPAL und DEPZN als Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem PA 6T/66

Mechanische Werte (Erf. = Erfindung)

Beispiel	6 (Vgl.)	7 (Vgl.)	8 (Erf.)	9 (Erf.)
PA 6T/66	70	55	55	55
Glasfaser	30	30	30	30
DEPAL		15	13	10
DEPZN			2,0	5,0
UL 94 0.8 mm	n. k.	V-0	V-0	V-0
Fließlänge in cm	47	44,1	50,7	56,3
E-Modul [MPa]*	10030	10730	10560	10540
Reißfestigkeit [N/mm^2]	199	163	162	166
Bruchdehnung [%]*	3,2	3	2,8	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy)	74,8	68,4	63,2	64,8
Kerbschlagzähigkeit	10,6	9,6	8,5	8,5

[0068] Die Tabelle 3 zeigt, dass Böhmit und Zinkborat synergistische Wirkung zu Depal haben, eine verbesserte Fließfähigkeit bei gleichzeitiger V-0 Einstufung ist auch hier durch die Kombination von DEPAL und DEPZN zu erreichen.

Tabelle 3:

DEPAL und DEPZN mit Zinkborat und Böhmit als Synergist in glasfaserverstärktem PA 6T/66

Beispiele	10 (Vgl.)	11 (Vgl.)	12 (Erf.)	13 (Erf.)	14 (Erf.)
Polyamid 6T/66	55	55	55	55	55
Glasfasern	30	30	30	30	30
DEPAL	13	13	11	11	10
DEPZN			2	2	3
Zinkborat	2		2		
Böhmit		2		2	2
UL 94 0.8 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Fließlänge in cm	37	38	44	45	47

*)n. k. = nicht klassifizierbar

[0069] In aliphatischen Polyamiden ist mit einer Kombination von DEPAL mit MPP und Zinkborat ein V-0 zu erreichen (Beispiel 10). Mit DEPZN wird in einer vergleichbaren Rezeptur (Beispiel 11) keine Brandklasse erreicht. Überraschenderweise führt auch hier die Kombination von DEPAL und DEPZN zu gut fließenden flammwidrigen Polyamiden.

Tabelle 4:

DEPAL und DEPZN mit Melaminpolyphosphat in glasfaserverstärktem PA 66

Beispiele	10 (Vgl.)	11 (Vgl.)	12 (Erf.)	13 (Erf.)	14 (Erf.)
Polyamid 66	51	51	51	51	51
Glasfasern	30	30	30	30	30
DEPAL	12		10	8	6
DEPZN		12	2	4	6
Zinkborat	1	1	1	1	1
MPP	6	6	6	6	6
UL 94 0.8 mm	V-0	n. k.	V-0	V-0	V-0
Fließlänge in cm	37	49	44	47	50

[0070] Wegen ihrer Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen und des günstigen Brandverhaltens eignen sich diese Polyamide insbesondere zur Herstellung von dünnwandigen Formkörpern für die Elektro- und Elektronik-Industrie.

Tabelle 5:

DEPAL und DEPZN mit Melamincyanurat in glasfaserverstärktem PBT

Beispiel	15 (Vgl.)	16 (Vgl.)	17 (Erf.)
PBT Ultradur 4500	55	55	55
Glasfaser Vetrotex EC 10 P 952	25	25	25
DEPAL	13,3		10,3
Melamincyanurat Melapur MC 15	6,7	6,7	6,7
DEPZN		13,3	3
Zugfestigkeit Mpa	108	109	104
Reißdehung %	2,16	2,26	2,15
E-Modul Mpa	10517	9015	9983
Schlagzähigkeit kJ/m^2	39,6	44	42,9
Kerbschlagzähigkeit kJ/m^2	5,9	7,9	6,8
UL 94 0,8 mm	V-1	V-2	V-2
UL 94 1,6 mm	V-0	V-2	V-0
Schmelzindex MFR 250/2,16	19,6	29,3	21,9
Fließlänge in cm	34,5	45	40

[0071] Die Tabelle 5 zeigt dass auch in PBT GF eine verbesserte Fließfähigkeit bei gleichzeitiger V-0 Einstufung nur durch die Kombination von DEPAL und DEPZN zu erreichen ist. Mit DEPZN allein wird kein V-0 erreicht, mit DEPAL wird zwar V-0 bestanden, die Fließfähigkeit ist aber schlecht.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

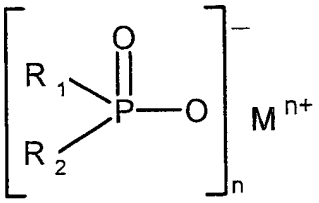
- DE 2252258 A [0004]
- DE 2447727 A [0004]
- EP 0699708 A [0004, 0051]
- DE 19607635 A [0004]
- EP 97/01664 [0005]
- DE 19734437 A [0005]
- DE 19737727 A [0005]
- DE 10316873 A [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- L. Bottenbruch und R. Binsack, Kapitel 6, teilaromatische und aromatische Polyamide, S. 803–845 [0041]
- Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973 [0044]

Patentansprüche

1. Flammschutzmittelmischung für thermoplastische Polymere, enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Al (Komponente A) und ein schmelzbares Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Zn (Komponente B),

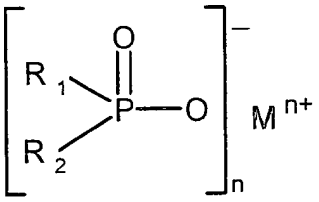


(I)

worin
R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
n 1 bis 3;
bedeuten, wobei Komponente A in 5–95 Gew.-% und Komponente B in 5–95 Gew.-% enthalten ist.

2. Flammschutzmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A in 50–95 Gew.-% und Komponente B in 5–50 Gew.-% enthalten ist.

3. Flammwidrige Polymere, die als Flammschutzmittel eine Mischung aus einem Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Al (Komponente A) und einem schmelzbaren Phosphinsäuresalz der Formel (I) mit M = Zn (Komponente B),



(I)

worin
R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
n 1 bis 3;
bedeuten, enthalten.

4. Flammwidrige Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.

5. Flammwidrige Polymere nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.

6. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Polyamide, Polyester, Polyesteramide oder Mischungen davon handelt.

7. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um aliphatische oder teilaromatische Polyamide handelt.

8. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyamide handelt, die als aromatische Diamine Phenylendiamine oder Xylylendiamine enthalten.

9. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyamide handelt, die als aromatische Dicarbonsäuren Terephthalsäure oder Isophthalsäure enthalten.

10. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente C eine Stickstoff-, Phosphor- oder Phosphorstickstoffverbindung enthalten.

11. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate, Melampolyphosphate, Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate handelt.

12. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Melaminkondensationsprodukte wie Melam, Melem und/oder Melon handelt.

13. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid, Guanidin und/oder Carbodiimide handelt.

14. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente D eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt enthält.

15. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente D um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen handelt.

16. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiurnverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -stearat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid, Böhmit oder -phosphat handelt.

17. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie 60 bis 97 Gew.-% Polymer, 2 bis 30 Gew.-% Komponente A und 1 bis 10 Gew.-% Komponente B enthalten.

18. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 93 Gew.-% Polymer, 5 bis 15 Gew.-% Komponente A, 2 bis 10 Gew.-% Komponente B, 0 bis 10 Gew.-% Komponente C und 0 bis 5 Gew.-% Komponente D enthalten.

19. Flammwidrige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen