



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 937 T2** 2005.12.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 868 486 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 937.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/20041**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 944 415.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/023565**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.12.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.07.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.10.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 67/00**
C08L 77/00, C08K 13/04

(30) Unionspriorität:

| | | |
|---------------|-------------------|-----------|
| 577357 | 22.12.1995 | US |
| 23395 | 13.08.1996 | US |
| 770191 | 19.12.1996 | US |

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

**MARTENS, Michel, Marvin, Vienna, US;
KASOWSKI, Valentine, Robert, West Chester, US;
COSSTICK, Bodle, Kevin, CH-1290 Versoix, CH;
PENN, Earl, Robert, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **POLYAMID- ODER POLYESTERZUSAMMENSETZUNG**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Harzzusammensetzungen, die eine Kombination von guten physikalischen Eigenschaften und guter Feuerbeständigkeit aufweisen.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Kunstharze einschließlich Polyester und aliphatischer Polyamide, wie z. B. Nylon-6,6 und Nylon-6 und deren Copolymere, werden häufig für Formteile und Fasern eingesetzt. Bei vielen Anwendungen, besonders für Formteile, wird bevorzugt, wenn das Harz im Vergleich zum Harz allein eine verbesserte Feuerbeständigkeit aufweist. Dies wird oft durch Zugabe verschiedener Mittel erreicht, welche die Grundfeuerbeständigkeit des Harzes verbessern, aber manchmal verschlechtern oder vermindern diese Mittel andere physikalische Eigenschaften des Harzes. Da Harze weitverbreitet eingesetzt werden, sucht man ständig nach Zusammensetzungen mit verbesserter Feuerbeständigkeit, die aber dennoch die wünschenswerten physikalischen Eigenschaften des Harzes beibehalten.

[0003] Die deutschen Patentschriften 21 50 484 und 21 30 793 sowie A. E. Lipska, Comb. Inst. Arizona State Univ., West State Sect. Combust. Inst. WSCI, 1973, berichten, daß bestimmte Wolframverbindungen auf unterschiedliche Weise zur Verbesserung der Feuerbeständigkeit von Polyamiden eingesetzt werden können. Die nachstehend beschriebenen Kombinationen von Mitteln werden in diesen Dokumenten nicht offenbart.

[0004] US-P-4298518 offenbart Zusammensetzungen, die Polyamide und Melamincyanurat enthalten und denen eine gute Feuerbeständigkeit nachgesagt wird.

[0005] US-P-3458470 offenbart Zusammensetzungen, die Polyamide und eine Vielzahl von Wolfram- oder Molybdänverbindungen enthalten, zu denen Kiesel- und Phosphorwolframsäure gehören. Diesen Zusammensetzungen wird eine gute Verfärbungsbeständigkeit und Lichtbeständigkeit nachgesagt.

[0006] Kunstharzen kann Melaminphosphat zugesetzt werden, um die FlammSchutzeigenschaft der Harze zu verbessern, aber bei Erhitzen auf normale technische Polymerverarbeitungstemperaturen gibt das Melamin so viel Wasser ab, daß das entstehende Gemisch aus dem Harz und dem Melaminphosphat sehr schlechte physikalische Eigenschaften aufweist.

[0007] Was benötigt wird, sind daher flammenhemmende Harzzusammensetzungen, die nicht die Probleme und Mängel des Standes der Technik aufweisen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die Erfindung betrifft FlammSchutzmittel für Polyesterzusammensetzungen und betrifft konkret Zusammensetzungen, die enthalten: (1) 30 bis 70 Gew.-% eines nachstehend definierten Polyesters; (2) 15 bis 40 Gew.-% eines Verstärkungsmittels, z. B. eines Glas- oder Mineralverstärkungsmittels; und (3) ein FlammSchutzmittel aus (a) 20 bis 30 Gew.-% Melaminphosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators; (b) 15 bis 30 Gew.-% Melaminphosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners; (c) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators; (d) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners; oder (e) 20 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% mindestens einer der Verbindungen Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat; wobei alle Angaben in Gew.-% nur auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) bezogen sind. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung wird nachstehend in Anspruch 2 dargelegt.

[0009] Diese Zusammensetzungen weisen gute Feuerbeständigkeit auf und sind als Preßharze verwendbar. Diese Zusammensetzungen können weitere, zusätzliche Füllstoffe und Zusätze enthalten, wie sie dem Fachmann allgemein bekannt sind.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0010] Die hierin beschriebene Zusammensetzung ist eine Harzzusammensetzung, die sowohl gute physikalische Eigenschaften als auch gute Feuerbeständigkeit aufweist. Die Zusammensetzung weist drei Komponenten auf: (1) einen Polyester; (2) ein Verstärkungsmittel, z. B. ein Glas- oder Mineralverstärkungsmittel; und (3) ein FlammSchutzmittel, das eine Melaminphosphatverbindung und wahlweise einen Verkohlungskatalysa-

tor, einen Verkohlungskatalysator und einen Kohlebildner, Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat enthält.

[0011] Die erste Komponente ist ein Polyester, der in einem Anteil von 30 bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

[0012] Der Begriff "Polyester", wie er hier gebraucht wird, schließt Polyester mit einer Eigenviskosität von 0,3 oder mehr ein, die außerdem im allgemeinen lineare gesättigte Kondensationsprodukte von Glycolen und Dicarbonsäuren sind, oder reaktionsfähige Derivate davon. Sie umfassen Kondensationsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und mindestens ein Glycol, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol und aliphatischen Glycolen mit der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ besteht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist. Bis zu 50 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden, und/oder bis zu 20 Mol-% können durch eine aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden.

[0013] Die häufigsten Polyesterzusammensetzungen basieren auf Polyethylenterephthalat-Homopolymeren, Polybutylenterephthalat-Homopolymeren Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Copolymeren, Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Gemischen und deren Gemischen, obwohl auch andere Polyester allein, in Kombination miteinander oder in Kombination mit den oben aufgeführten Polyestern verwendet werden können.

[0014] Die zweite erfindungsgemäße Komponente ist ein Verstärkungsmittel, wie z. B. ein Glas- oder Mineralverstärkungsmittel, das außerdem Glas-, Kohlefasern, Glimmer und/oder Aramidfasern enthalten kann. Das Verstärkungsmittel, das in einem Anteil von 15 bis 40 Gew.-% vorhanden ist, ist von Bedeutung beim Erzielen der gewünschten Kombination von guten physikalischen Eigenschaften und verbesserter Feuerbeständigkeit in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

[0015] Die dritte erfindungsgemäße Komponente ist ein Flammenschutzmittel, das eine Melaminphosphatverbindung und wahlweise entweder einen Verkohlungskatalysator oder einen Verkohlungskatalysator und einen Kohlebildner enthält, wie oben dargestellt. In einer Ausführungsform ist die Melaminphosphatverbindung mit einem Verkohlungskatalysator oder mit einem Verkohlungskatalysator und einem Kohlebildner dotiert.

[0016] Die Melaminphosphatverbindung kann Melaminphosphat oder Melaminpyrophosphat oder ein Gemisch aus Melaminphosphat oder Melaminpyrophosphat sein.

[0017] Die Flammenschutzmittel-Komponente enthält typischerweise 5 bis 45 Gew.-% der Melaminphosphatverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Wenn weniger als 15 Gew.-% der Melaminphosphatverbindung vorhanden sind, ist die Zusammensetzung nicht als Flammenschutzmittel gemäß UL94 wirksam. Niedrigere Anteile des Flammenschutzmittels können jedoch unter einem weniger strengen Flammenschutzmittelttest als UL94 wirksam sein, wie z. B. bei dem Glühdrahttest nach dem Internationalen Standard IEC 695-2-1/0 1994. Die Verwendung von mehr als 30 Gew.-% einer Melaminphosphatverbindung ist zwar möglich, aber solche Anteile werden wegen der hohen Kosten der Verwendung eines solchen Anteils der Melaminphosphatverbindung nicht als zweckmäßig angesehen. Es können jedoch noch höhere Anteile des Melaminphosphats eingesetzt werden.

[0018] Ein wahlfreier Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, der Teil des Flammenschutzmittels ist, ist ein Verkohlungskatalysator. Wenn Melaminpyrophosphat als Melaminverbindung eingesetzt wird, ist die Gegenwart des Verkohlungskatalysators für die Erfindung nicht wesentlich, aber ihre Verwendung in Verbindung mit Melaminpyrophosphat reduziert stark den benötigten Melaminpyrophosphatanteil, wie weiter unten erörtert wird.

[0019] Der Begriff "Verkohlungskatalysator", wie er hier gebraucht wird, schließt ein Metallsalz einer Wolframsäure oder einer Säure eines komplexen Oxids aus Wolfram und einem Metalloid ein, ein Zinnoxidsalz wie z. B. Natrium-Zinn-Oxid, und/oder Ammoniumsulfamat. Bevorzugte Metallsalze sind unter anderem Alkalimetallsalze einer Wolframsäure, wobei Natriumwolframat besonders bevorzugt wird. Mit einer Säure eines komplexen Oxids aus Wolfram und einem Metalloid ist eine Säure eines komplexen Oxids gemeint, die durch ein Metalloid wie z. B. Phosphor oder Silicium oder Wolfram gebildet wird. Bevorzugte Säuren komplexer Oxide sind unter anderem Kieselwolframsäure und Phosphorwolframsäure, wobei Kieselwolframsäure besonders bevorzugt wird. Wenn der Verkohlungskatalysator als Teil der Flammenschutzmittel-Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden ist, ist er in einem Anteil bis zu etwa 10 Gew.-% enthalten, bezogen auf das

Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Ein bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 10 Gew.-%, ein stärker bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0020] Ein weiterer wahlfreier Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, der Teil des Flamm- schutzmittels ist, ist ein Kohlebildner, wie z. B. ein mehrwertiger Alkohol. Weitere Beispiele sind unter anderem Novolak, Vinylalkohole und Stärken. Bei der vorliegenden Erfindung ist der mehrwertige Alkohol vorzugsweise Pentaerythritol oder Dipentaerythritol. Wenn der Kohlebildner in der Zusammensetzung vorhanden ist, dann ist er in Anteilen bis zu 10 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zu- sammensetzung. Ein bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 10 Gew.-%, ein stärker bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0021] Noch weitere wahlfreie Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die Teil des Flamm- schutzmittels sind, sind Melamincyanurat, Melamin und Zinkborat.

[0022] Die oben beschriebenen Zusammensetzungen weisen hervorragende Flamm- schutzmitteleigenschaf- ten auf. Die Zusammensetzungen haben jedoch nicht immer akzeptierbare elektrische Eigenschaften. Ein wichtiges Maß der elektrischen Eigenschaften einer Harzzusammensetzung ist die Vergleichende Kriechweg- prüfzahl (CTI). Die Kriechwegbildung ist als Bildung elektrischer Leitungswege auf der Oberfläche eines Isolators zwischen zwei Elektroden definiert, die entweder durch Verschmutzung oder durch Zersetzung des Isolators verursacht wird. Die Kriechstromfestigkeit ist die Fähigkeit eines Isolators, derartige Ströme zu verhindern.

[0023] CTI wird durch ASTM UL 746 A gemessen, wobei es sich um ein Prüfverfahren handelt, das den re- lativen Widerstand von festen, elektrisch isolierenden Materialien gegen Kriechwegbildung für Spannungen bis zu 600 V anzeigt, wenn die Oberfläche unter elektrischer Beanspruchung der Einwirkung von Wasser mit Zu- satz von Verunreinigungsstoffen ausgesetzt wird. Der Test wird an einem Harzprobekörper mit Abmessungen von 15 × 15 mm und einer Dicke ≥ 3 mm ausgeführt, an dessen Elektroden eine Spannung angelegt wird, wo- bei eine Lösung A (Ammoniumchlorid) als Verunreinigungsstoff verwendet wird. Bei den Testverfahren spricht man vom Auftreten einer Kriechwegbildung, wenn ein Strom von 0,5 A länger als 2 Sekunden zirkuliert und ein Überstromrelais auslöst. Ein Versagen tritt auch dann auf, wenn bei nicht vorhandenem Strom und nicht aus- gelöstem Relais der Probekörper verbrennt. CTI ist als die Spannung definiert, bei der nach 50 Tropfen der Lösung A keine Kriechwegbildung auftritt, vorausgesetzt, daß bei einer um 25 V niedrigeren Spannung nach 100 Tropfen der Lösung A keine Kriechwegbildung auftritt.

[0024] Harzzusammensetzungen, die keine guten elektrischen Eigenschaften aufweisen, haben typischer- weise einen CTI-Wert von etwa 300 V oder weniger. Die erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen haben unerwarteterweise einen CTI-Wert 350 V bis 600 V.

[0025] Die Flamm- schutzmittelkomponente gemäß der vorliegenden Erfindung enthält die folgenden Kombi- nationen einer Melaminphosphatverbindung, zusammen mit entweder einem Verkohlungskatalysator, einem Verkohlungskatalysator und einem Kohlebildner, Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat: (a) 20 bis 30 Gew.-% Melaminphosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators; (b) 15 bis 30 Gew.-% Mela- minphosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners; (c) 5 bis 45 Gew.-% Melaminpyrophosphat, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% für UL-94 V0-Bewertungen; (d) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators; (e) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners; oder (f) 20 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% mindestens einer der Komponenten Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat.

[0026] Mit "Melaminverbindung, die mit einem Verkohlungskatalysator dotiert ist" ist eine Melaminphosphat- verbindung wie z. B. Melaminpyrophosphat gemeint, die so hergestellt wird, daß der Verkohlungskatalysator an das Melaminpyrophosphat gebunden ist. Die mit einem Verkohlungskatalysator dotierte Melaminverbin- dung kann durch Herstellen einer wäßrigen Melaminlösung, Herstellen einer wäßrigen Lösung von Kieselfol- wframsäure oder Phosphorwolframsäure und Herstellen einer wäßrigen Lösung einer Phosphorverbindung, wie z. B. H_3PO_4 (85%-ige Säure), hergestellt werden. Die Wolframsäurelösung wird der Phosphorlösung zuge- setzt, und dann wird dieses Gemisch der Melaminlösung zugesetzt, wobei Melaminphosphat durch den Verlust eines Wassermoleküls in Melaminpyrophosphat umgewandelt wird. Die entstehende Lösung wird im Vakuum getrocknet, um die dotierte Melaminphosphatverbindung zu erzeugen. Das Molverhältnis des Melamins zum Phosphor in der Lösung sollte 2 : 1 bis 1 : 2 betragen. Die Molzahl des Verkohlungskatalysators sollte 0,01 bis 0,5 Mol pro Mol Melaminphosphatverbindung und vorzugsweise 0,1 Mol pro Mol Melaminphosphatverbindung betragen. Unter Umständen erfolgt keine 100%-ige Umsetzung des Melaminphosphats zu Melaminpyrophos-

phat bei der Herstellung der dotierten Melaminverbindung, so daß die dotierte Melaminverbindung zwar hauptsächlich aus Melaminpyrophosphat besteht, aber auch nicht umgesetztes Melaminphosphat enthalten kann.

[0027] Die mit einem Verkohlungskatalysator dotierte Melaminverbindung kann auch hergestellt werden, indem Melamin und Kieselwolframsäure oder Phosphorwolframsäure in einem Molverhältnis von 1 bis 24 Mol Melamin pro Mol Wolframverbindung in einem wäßrigem Medium miteinander in Kontakt gebracht werden, um "Melaminsalze" der Wolframsäuren herzustellen. Vorzugsweise erfolgt das Inkontaktbringen bei 50°C bis 100°C. Es besteht die Ansicht, daß das Melamin mit der verwendeten Wolframverbindung nicht nur Salze bildet, sondern sehr ähnlich der Hydratbildung durch Wasser das entstehende Salz auch solvatisiert. Cyanursäure kann gleichfalls vorhanden sein, so daß das Melamin ein "Mischsalz" mit Cyanursäure und der Kiesel- oder Phosphorwolframsäure bildet.

[0028] Es ist auch festgestellt worden, daß für Zusammensetzungen, die ein synthetisches, aliphatisches Polyamid und ein Glas- oder Mineral-Verstärkungsmittel enthalten, Melaminpyrophosphat allein als Flammenschutzmittel wirksam ist, um eine UL-94 V0-Bewertung zu erhalten, wenn es in einem Anteil von 25 bis 30 Gew.-% eingesetzt wird. Wie oben diskutiert, kann ein Melaminpyrophosphatanteil von 5 Gew.-% oder darüber wirksam sein, um einen weniger strengen Flammschutzmitteltest, wie z. B. den Glühdrahttest, zu bestehen.

[0029] Außerdem ist festgestellt worden, daß für Zusammensetzungen, die einen Polyester und ein Glas- oder Mineral-Verstärkungsmittel enthalten, Melaminpyrophosphat allein als Flammenschutzmittel unter UL-94 wirksam ist, wenn es in einem Anteil von 25 bis 45 Gew.-% eingesetzt wird. Wie oben diskutiert, kann ein Melaminpyrophosphatanteil von 5 Gew.-% oder darüber wirksam sein, um einen weniger strengen Flammschutzmitteltest zu bestehen, wie z. B. den Glühdrahttest.

[0030] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen weisen im Vergleich zu dem Harz allein eine verbesserte Feuerbeständigkeit auf und sind besonders gut als Preßharze zur Herstellung von Teilen verwendbar, wie etwa von elektrischen und elektronischen Teilen, wie z. B. Spulen, Spulenkörper, Steckverbinder, Befestigungselemente, und für Teile in Anlagen, wie z. B. Trennschalter. Diese Zusammensetzungen behalten auch die guten physikalischen Eigenschaften der Harze bei, d. h. wünschenswerte mechanische Eigenschaften, besonders die Zähigkeit. Grob geschätzt, ist die Zähigkeit proportional zu dem Produkt aus Zugfestigkeit und Dehnung; daher ist das Polymer um so zäher, je höher einer oder beide von diesen Werten sind. Vorzugsweise ist die Zusammensetzung ausreichend feuerbeständig, um in dem Test UL-94 des Underwriters Laboratory bei einer Dicke von 0,16 cm (1/16 Zoll) eine Bewertung V0 zu erzielen.

[0031] Bekannt ist, daß niedrigere Konzentrationen der hier offenbarten Flammenschutzmittel erfolgreich eingesetzt werden können, um Zusammensetzungen herzustellen, die weniger anspruchsvolle Flammenschutzmitteltests als den Test UL-94 des Underwriters Laboratory bestehen. Zum Beispiel können niedrigere Anteile der Flammenschutzmittel in Kombination mit einem Harz und einem Verstärkungsmittel eingesetzt werden und bestehen immer noch den Glühdrahttest unter weniger anspruchsvollen Bedingungen, konkret bei niedrigeren Temperaturen als 960°C und/oder bei größeren Dicken als 1,5 mm. Der Glühdrahttest entspricht dem International Standard IEC 695-2-1/0 1994.

[0032] Außerdem sind die Melaminphosphatverbindung, das Verstärkungsmittel und das Flammenschutzmittel, wie z. B. der Verkohlungskatalysator, vorzugsweise relativ gut in dem Harz dispergiert. Ein bevorzugter Dispersionsgrad kann erreicht werden, indem die Zusammensetzung in irgendeiner von einer Anzahl verschiedener Anlagentypen hergestellt wird, die gewöhnlich zum Dispergieren von Materialien in Polymeren eingesetzt werden. Zum Beispiel kann ein Doppelschneckenextruder mit geeigneten Mischschneckenprofilen verwendet werden, um die Bestandteile zufriedenstellend in der Schmelze zu vermischen. Es besteht auch die Ansicht, daß die Dispersion des Verkohlungskatalysators im Polymer unterstützt wird, indem man mit einer Wolframverbindung mit relativ kleinen Teilchengrößen beginnt.

[0033] Außerdem ist festgestellt worden, daß die Dehnung von Formstäben, die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bestehen, unerwarteterweise durch Zugabe eines Kompatibilisierers, wie z. B. einer Silanverbindung, zu der Zusammensetzung erhöht werden kann. Ein Beispiel einer akzeptierbaren Silanverbindung ist Triethoxy(3-aminopropyl)silan, das unter der Handelsbezeichnung A1100 von der Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, vertrieben wird. Die Silanverbindung kann der Zusammensetzung durch irgendein herkömmliches Verfahren zugesetzt werden. Ein bevorzugtes Verfahren ist, das Silan zuerst auf die Melaminphosphatverbindung aufzutragen, bevor die Melaminphosphatverbindung den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zugesetzt wird. Alternativ kann das Silan dem Harz und/oder dem Verstärkungsmittel zugesetzt werden, das dann mit der Melaminphosphatverbindung vermischt wird.

[0034] Die Silanverbindung kann irgendeinem Anteil bis zu 0,4 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, des Verstärkungsmittels, des Flammschutzmittels und der Silanverbindung allein. Ein bevorzugter Bereich ist 0,01 bis 0,4 Gew.-%, und ein stärker bevorzugter Bereich ist 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Zusammensetzung ein Fließverbesserer zur Verbesserung der Fließfähigkeit zugesetzt werden. Ein Beispiel eines akzeptierbaren Fließverbesserers ist Dodecandisäure (DDDA), beziehbar von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware. Wenn bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Fließverbesserer verwendet wird, dann wird der Fließverbesserer vorzugsweise in einem Anteil von 0,25 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt, bezogen ausschließlich auf das Gesamtgewicht des Harzes, des Verstärkungsmittels, des Flammschutzmittels und, falls vorhanden, der Silanverbindung.

BEISPIELE

[0036] In den nachstehend dargelegten Beispielen und Tabellen werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

RM – Verstärkungsmaterial
 MPC – Melaminphosphatverbindung
 CC – Verkohlungskatalysator
 CF – Kohlebildner
 MP – Melaminphosphat
 MPP – Melaminpyrophosphat
 PTA – Phosphorwolframsäure
 STA – Kieselwolframsäure
 NYADG – Wollastonit
 NATO – Natriumzinnoxid
 MC – Melamincyanurat
 M – Melamin
 ZB – Zinkborat
 PBT – Polybutylenterephthalat
 PET – Polyethylenterephthalat
 TS – Zugfestigkeit
 EL – Dehnung
 EBS – Acrawax C

[0037] Wenn nicht anders angegeben, wurde in den Beispielen das folgende Verfahren angewandt. Das in dem Beispiel eingesetzte Harz wurde gemahlen, und dann wurden das Harz, ein Verstärkungsmaterial, eine Melaminphosphatverbindung, ein Verkohlungskatalysator, ein Verkohlungskatalysator und ein Kohlebildner, Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat gründlich miteinander vermischt, was gewöhnlich etwa 30 Minuten dauerte. In den Beispielen wurde eine dotierte Melaminverbindung verwendet, die dotierte Melaminverbindung wurde hergestellt, wie in dem Beispiel dargestellt, und wurde dann gründlich mit dem Harz und dem Verstärkungsmaterial vermischt.

[0038] Das Harzgemisch wurde dann unter Standardbedingungen getrocknet und danach in einem 28 mm- oder 30 mm-Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruder unter Verwendung einer Schneckenkonstruktion mit einer Schneckenschärfe im mittleren Bereich bei einer Schmelzentemperatur von 270–300°C und Geschwindigkeiten von 11,3–15,9 kg pro Stunde extrudiert. Auf einer 0,043 kg-(1,5 Unzen)-Formpreßmaschine wurden Stäbe von 1/16 Zoll geformt. Für die Harzgemische wurden Standard-Formpreßbedingungen angewandt.

[0039] Diese Harzgemische wurden dann unter Verwendung typischer Spritzgußmaschinen im Größenbereich von Labormaschinen bis zu großtechnischen Maschinen zu Stäben geformt. Die Schmelzentemperaturen betragen typischerweise etwa 280–300°C, und die Formtemperaturen betragen typischerweise 45–100°C. Die Formstäbe wurden dann im UL-94-Test bei einer Dicke von 0,16 cm getestet, wenn nicht anders angegeben, um eine Entflammbarkeitsbewertung zu erhalten.

BEISPIELE – POLYESTERHARZ

[0040] Rynite® 3934-Polyester, vertrieben von DuPont, Wilmington, Delaware, oder Crystal® 3935-Polyester, vertrieben von Shell, Houston, Texas, wurden als Harz verwendet. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0041] Ein Formstab wurde unter Verwendung von Rynite® 3934-Polyesterharz und Melaminphosphat, aber ohne Verkohlungskatalysator hergestellt. Die Zusammensetzung bestand den UL-94-Test nicht.

BEISPIELE 2 BIS 7

[0042] In diesen Beispielen wurden Formstäbe ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber Kieselwolframsäure als Verkohlungskatalysator verwendet wurde. Die Beispiele 2 und 4 hatten die Bewertung V0. Das Beispiel 3 erreichte beinahe V0, wurde aber wegen des niedrigen Melaminphosphatanteils in Bezug auf den Verkohlungskatalysator mit V2 bewertet. Das Beispiel 5 bestand wegen eines niedrigen Melaminphosphatanteils bezüglich des Verkohlungskatalysators den Test nicht. Die Beispiele 6 und 7 erreichten die Bewertung V0.

BEISPIELE 8 UND 9 UND VERGLEICHBSBEISPIEL 10

[0043] Die Formstäbe wurden ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber Kieselwolframsäure und ein Kohlebildner aus Dipentaerythritol mit dem Harz vermischt wurden. Die Formstäbe für die Beispiele 8 und 9 erreichten die Bewertung V0. Das Vergleichsbeispiel 10 bestand wegen des ungenügenden Anteils des vorhandenen Melaminphosphats den Test nicht.

BEISPIELE 11–12

[0044] Die Formstäbe wurden ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber die Melaminphosphatverbindung Melaminpyrophosphat war. Die Zusammensetzungen hatten die Bewertung V0.

BEISPIEL 13

[0045] Die Formstäbe wurden ebenso wie in Beispiel 11 hergestellt, wobei aber ein Verkohlungskatalysator der Zusammensetzung zugesetzt wurde. Die Bewertung der Zusammensetzung war V0.

BEISPIEL 14

[0046] Ein Formstab wurde ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber die Melaminphosphatverbindung mit dem Verkohlungskatalysator dotiert wurde, indem eine Lösung von 98 g Melamin in 700 g Wasser und eine Lösung von 16 g Kieselwolframsäure in 20 g Wasser, die in 84 g H₃PO₄ (85%-ige Säure) in 300 g Wasser gegeben wurde, hergestellt wurden. Die beiden Lösungen wurden miteinander vermischt und dann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Die Bewertung der Zusammensetzung war V0.

BEISPIEL 15

[0047] Ein Formstab wurde ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber die Melaminphosphatverbindung mit dem Verkohlungskatalysator dotiert wurde, indem eine Lösung von 98 g Melamin in 700 g Wasser und eine Lösung von 16 g Phosphorwolframsäure in 20 g Wasser, die in 84 g H₃PO₄ (85%-ige Säure) in 300 g Wasser gegeben wurde, hergestellt wurden. Die beiden Lösungen wurden miteinander vermischt und dann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Die Bewertung der Zusammensetzung war V0.

BEISPIELE 16–17

[0048] Die Formstäbe wurden ebenso wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber Crystar® 3935-Polyesterharz verwendet wurde und die Melaminphosphatverbindung mit dem Verkohlungskatalysator dotiert wurde, indem eine Lösung von 98 g Melamin in 700 g Wasser und eine Lösung von 16 g Phosphorwolframsäure in 20 g Wasser, die in 84 g H₃PO₄ (85%-ige Säure) in 300 g Wasser gegeben wurde, hergestellt wurden. Die beiden Lösungen wurden miteinander vermischt und dann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Die Bewertungen der Zusammensetzungen waren V0.

BEISPIELE 18–19

[0049] Die Formstäbe wurden ebenso wie in Beispiel 16 hergestellt, wobei aber die Melaminphosphatverbindung mit dem Verkohlungskatalysator dotiert wurde, indem eine Lösung von 98 g Melamin in 700 g Wasser und eine Lösung von 1 g Kieselwolframsäure in 20 g Wasser hergestellt wurden. Die beiden Lösungen wurden

miteinander vermischt und dann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Die Bewertungen der Zusammensetzungen waren V0.

BEISPIELE 20–21 UND VERGLEICHBSBEISPIEL 22

[0050] Die Formstäbe wurden ebenso wie im vorstehenden Beispiel hergestellt, wobei aber Rynite® 3934-Polyesterharz eingesetzt wurde. Die Bewertungen der Zusammensetzungen waren V0. Beispiel 22 enthielt 15 Gew.-% der dotierten Melaminphosphatverbindung und bestand den UL-94-Test nicht.

BEISPIELE – POLYBUTYLENTEREPHTHALAT

[0051] In den folgenden Beispielen wurden Formstäbe ebenso wie in den früheren Beispielen hergestellt, wobei aber das eingesetzte Harz Polybutylenterephthalat oder ein Gemisch aus Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat war. Das verwendete Polybutylenterephthalat war Valox 307, beziehbar von General Electric, und das Polyethylenterephthalat war Crystar® 3934, beziehbar von der DuPont Company. Die Daten aus diesen Beispielen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

BEISPIELE 23–33

[0052] In diesen Beispielen wurden Formstäbe unter Verwendung von PBT oder von PBT und PET mit verschiedenen Anteilen an Glasfaser-Verstärkungsmaterial und Melaminpyrophosphat hergestellt. Alle Formstäbe mit 3,2 mm (Durchmesser) hatten die Bewertung V0. Alle Zusammensetzungen hatten bei 1,6 mm die Bewertung V0, mit Ausnahme der in Beispiel 25 hergestellten Zusammensetzung, welche die Bewertung V1 hatte.

TABELLE 1 – Beispiele mit Polyesterharzen

| Beisp. Nr. | Gew.-% Harz | RM | Gew.-% RM | MPC | Gew.-% MPC | CC | Gew.-% CC | CF | Gew.-% CF | UL94 |
|------------|-------------|------|-----------|-----|------------|-----|-----------|---------------|-----------|------------|
| C1 | 50,0 | Glas | 25,0 | MP | 25,0 | | | | | Fehlschlag |
| 2 | 49,5 | Glas | 24,75 | MP | 24,75 | STA | 1,0 | | | V0 |
| 3 | 53,7 | Glas | 25,2 | MP | 20,1 | STA | 1,0 | | | V2 |
| 4 | 44,0 | Glas | 25,0 | MP | 30,0 | STA | 1,0 | | | V0 |
| 5 | 58,4 | Glas | 24,8 | MP | 14,8 | STA | 2,0 | | | Fehlschlag |
| 6 | 53,4 | Glas | 24,7 | MP | 19,9 | STA | 2,0 | | | V0 |
| 7 | 48,0 | Glas | 30,0 | MP | 20,0 | STA | 2,0 | | | V0 |
| 8 | 52,0 | Glas | 30,0 | MP | 15,0 | STA | 1,0 | Dipentaeryth. | 2,0 | V0 |
| 9 | 48,0 | Glas | 30,0 | MP | 20,0 | STA | 1,0 | Dipentaeryth. | 1,0 | V0 |
| C10 | 54,5 | Glas | 30,0 | MP | 12,5 | STA | 1,0 | Dipentaeryth. | 2,0 | Fehlschlag |
| 11 | 50,0 | Glas | 25,0 | MPP | 25,0 | | | | | V0 |
| 12 | 45,0 | Glas | 25,0 | MPP | 30,0 | | | | | V0 |
| 13 | 50,0 | Glas | 25,0 | MPP | 24,0 | STA | 1,0 | | | V0 |

TABELLE 2 – Beispiele mit Polyesterharzen und einer dotierten Melaminverbindung

| Beisp. Nr. | Gew.-% Harz | RM | Gew.-% RM | dotierte MPC, Gew.-% | CC | UL94 |
|------------|-------------|------|-----------|----------------------|-----|------------|
| 14 | 50,0 | Glas | 25,0 | 25,0 | STA | V0 |
| 15 | 50,0 | Glas | 25,0 | 25,0 | PTA | V0 |
| 16 | 50,0 | Glas | 25,0 | 25,0 | PTA | V0 |
| 17 | 55,0 | Glas | 25,0 | 20,0 | STA | V0 |
| 18 | 50,0 | Glas | 25,0 | 25,0 | STA | V0 |
| 19 | 55,0 | Glas | 25,0 | 20,0 | STA | V0 |
| 20 | 50,0 | Glas | 25,0 | 25,0 | STA | V0 |
| 21 | 55,0 | Glas | 25,0 | 20,0 | STA | V0 |
| C22 | 60,0 | Glas | 25,0 | 15,0 | STA | Fehlschlag |

TABELLE 3 – Beispiele mit PBT

| Beisp. Nr. | PBT | PET | Glasfaser | MPP | UL94 (3,2 mm) | UL94 (1,6 mm) |
|------------|------|-----|-----------|------|------------------|------------------|
| 23 | 25,4 | 9,6 | 32,5 | 32,5 | V0 | V0 |
| 24 | 37,4 | - | 22,0 | 40,6 | V0 | V0 |
| 25 | 42,2 | - | 20,3 | 37,5 | V0 | V1 |
| 26 | 39,2 | - | 20,3 | 40,5 | V0 | V0 |
| 27 | 36,1 | - | 20,3 | 43,6 | V0 | V0 |
| 28 | 41,6 | - | 20,5 | 37,9 | V0 | V0 |
| 29 | 40,9 | - | 20,8 | 38,3 | V0 | V0 |
| 30 | 40,2 | - | 21,0 | 38,8 | V0 | V0 |
| 31 | 33,1 | - | 32,4 | 34,5 | V0 | V0 |
| 32 | 22,7 | 9,9 | 33,7 | 33,7 | V0 | V0 |
| 33 | 32,6 | - | 33,7 | 33,7 | V0 | V0 |

[0053] In der vorstehenden Beschreibung sind zwar bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben worden, aber der Fachmann wird erkennen, daß bei der Erfindung zahlreiche Modifikationen, Substitutionen und Umlagerungen vorgenommen werden können, ohne vom Grundgedanken oder wesentlichen Attributen der Erfindung abzuweichen. Wegen der Kennzeichnung des Umfangs der Erfindung ist nicht auf die vorstehende Patentbeschreibung, sondern auf die beigefügten Patentansprüche Bezug zu nehmen.

[0054] Außer den oben diskutierten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Zu-

satzstoffe enthalten, die gewöhnlich bei Kunstharzen eingesetzt werden, wie z. B. Färbemittel, Formtrennmittel, Antioxidationsmittel, Zähigkeitsverbesserer, Keimbildner Ultraviolett- und Hitzestabilisatoren und dergleichen. Ein Beispiel eines gebräuchlichen Füllstoffs ist Magnesiumhydroxid.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die aufweist:

- (1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polyesters, der ein Kondensationsprodukt einer aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und mindestens eines Glycols ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol und aliphatischen Glycolen mit der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ besteht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, und wobei bis zu 50 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden können und/oder bis zu 20 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden können;
- (2) 15 bis 40 Gew.-% eines Verstärkungsmittels; und
- (3) ein Flammenschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe, die aus
 - (a) 20 bis 30 Gew.-% Melaminphosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators;
 - (b) 15 bis 30 Gew.-% Melaminphosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners;
 - (c) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskondensators;
 - (d) 15 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat, bis zu 10 Gew.-% eines Verkohlungskatalysators und bis zu 10 Gew.-% eines Kohlebildners; und
 - (e) 20 bis 30 Gew.-% Melaminpyrophosphat und bis zu 10 Gew.-% mindestens einer der Verbindungen Melamincyanurat, Melamin oder Zinkborat
 besteht; wobei alle Angaben in Gew.-% nur auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) bezogen sind.

2. Zusammensetzung, die aufweist:

- (1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polyesters, der ein Kondensationsprodukt einer aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und mindestens eines Glycols ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol und aliphatischen Glycolen mit der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ besteht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, und wobei bis zu 50 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden können und/oder bis zu 20 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgetauscht werden können;
 - (2) 15 bis 40 Gew.-% eines Verstärkungsmittels; und
 - (3) ein Flammenschutzmittel mit 5 bis 45 Gew.-% Melaminpyrophosphat;
- wobei alle Angaben in Gew.-% nur auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) bezogen sind.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Verkohlungskatalysator Phosphorwolframsäure oder Kieselwolframsäure ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Verkohlungskatalysator ein Alkalimetallsalz der Wolframsäure ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Verkohlungskatalysators 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Verkohlungskatalysators 0,1 bis 2 Gew.-% beträgt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Kohlebildner ein mehrwertiger Alkohol ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei der mehrwertige Alkohol Pentaerythritol ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Kohlebildners 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Kohlebildners 0,1 bis 2 Gew.-% beträgt.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Polyester aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat/Polybutylenterephthalat-Copolymeren oder Polyethylen-

terephthalat/Polybutylenterephthalat-Gemischen besteht.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Melaminpyrophosphat in einem Anteil von 25 bis 45 Gew.-% vorhanden ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Verstärkungsmittel aus Glas, Kohlenstoff, Glimmer, Aramidfasern oder Gemischen daraus besteht.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, die ferner (4) eine Silanverbindung aufweist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei die Silanverbindung in einem Anteil bis zu 0,4 Gew.-% vorhanden ist, bezogen nur auf das Gesamtgewicht von (1) + (2) + (3) + (4).

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, die eine UL-94-Bewertung von V0 bei 0,16 cm Dicke aufweist.

17. Formartikel, hergestellt aus der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen