

Flammhemmende graue Polyamidzusammensetzungen und deren Verwendung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft flammhemmende Polyamidzusammensetzungen sowie daraus hergestellte Formteile.

10 Brennbare Kunststoffe müssen in der Regel mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet werden, um die von den Kunststoffverarbeitern und teilweise vom Gesetzgeber geforderten hohen Flammchutzanforderungen erreichen zu können. Bevorzugt – auch aus ökologischen Gründen – werden nicht-halogenierte Flammschutzmittel-systeme eingesetzt, die nur geringe oder keine Rauchgase bilden.

- 15 Unter diesen Flammschutzmitteln haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als besonders für thermoplastische Polymere wirksam erwiesen (DE 2 252 258 A und DE 2 447 727 A).

20 Darüber hinaus sind synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen bekannt, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (WO-2002/28953 A1 sowie DE 197 34 437 A1 und DE 197 37 727 A1).

25 Aus der US 7,420,007 B2 ist bekannt, dass Dialkylphosphinate enthaltend eine geringe Menge an ausgewählten Telomeren als Flammenschutzmittel für Polymere geeignet sind, wobei das Polymere bei der Einarbeitung des Flammenschutzmittels in die Polymermatrix nur einem recht geringen Abbau unterliegt.

30 Flammenschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen sicherzustellen. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität, die für die Flammschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammenschutzmittel, vor allem bei höheren Dosierungen, die Verarbeitungsstabilität

von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen.

5 Aus der WO 2014/135256 A1 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die eine deutlich verbesserte thermische Stabilität, eine verringerte Migrationsneigung sowie ein gute elektrische und mechanische Eigenschaften aufweisen.

Auch eingefärbte Polyamidzusammensetzungen sind bereits beschrieben worden. WO 2010/089241 A1 offenbart thermoplastische Formmassen, die neben einem
10 grau oder schwarz gefärbten faserförmigen Füllstoff ein graues oder schwarzes Farbmittel enthalten. In diesem Dokument wird erwähnt, dass als thermoplastische Kunststoffe auch Polyamide verwendet werden können. Aus EP 1 121 388 B1 sind mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen stabilisierte Polyamidzusammensetzungen bekannt, die mit üblichen Pigmenten eingefärbt
15 werden können. DE 43 01 541 A1 beschreibt flammgeschützte schwarz eingefärbte Polyamidformmassen, die neben Polyamid, roten Phosphor und ein Farbmittel enthalten. Schließlich sind aus der WO 2014/044471 A1 flammgeschützte Polyamide mit heller Farbe bekannt. Diese weisen eine geringe rötliche Eigenfarbe auf und lassen sich für helle und graue Anwendungen
20 verbessert einfärben.

Beim Einsatz von rotem Phosphor oder von Kombinationen von halogenhaltigen Aromaten mit Antimontrioxid als Flammenschutzmitteln und von herkömmlich zur Graufärbung verwendeten Farbmittel-Gemischen hat sich herausgestellt, dass die
25 Graufärbung der Formmassen und Formkörper einen unerwünschten Rotstich aufweist.

Bislang fehlt es an flammgeschützten phosphinathaltigen Polyamidzusammensetzungen die alle geforderten Eigenschaften gleichzeitig
30 erreichen, wie gute elektrische Werte (GWFI, CTI), eine Graufärbung ohne Rotstich (Farbe) sowie einen effektiven Flammenschutz, gekennzeichnet durch möglichst kurze Nachbrennzeiten (UL-94, Nachbrennzeit).

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, flammgeschützte Polyamidzusammensetzungen auf Basis phosphinathaltiger Flammenschutzsysteme zur Verfügung zu stellen, die alle vorgenannten Eigenschaften gleichzeitig aufweisen und die insbesondere eine graue Farbe ohne Rotstich und einen hohen

5 Flammschutz, gekennzeichnet durch möglichst kurze Nachbrennzeiten, aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, enthaltend

10

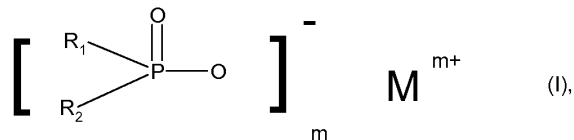
- Polyamid mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C, vorzugsweise von kleiner gleich 280 °C und ganz besonders bevorzugt von kleiner gleich 250 °C, als Komponente A,

15

- Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe, vorzugsweise Glasfasern, als Komponente B,

- Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente C

20



worin R₁ und R₂ Ethyl bedeuten,

M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist,

m 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und

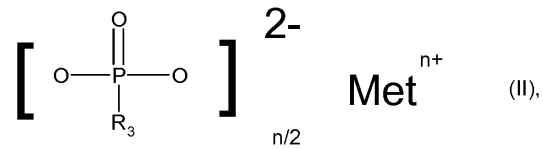
25

p = (4 – m) / 2 ist

- Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der

30 Dihexylphosphinsäure als Komponente D

- Phosphonsäuresalz der Formel II als Komponente E



5

worin R₃ Ethyl bedeutet,
 Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist,
 n 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
 q = (4 – n) / 2 ist

10

- Melaminpolyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 2 bis 200 als Komponente F, und
- graues Farbmittel als Komponente G.

15

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente A üblicherweise 25 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%.

20

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente B üblicherweise 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente C üblicherweise 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%.

25

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente D üblicherweise 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente E üblicherweise 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,6 Gew.-%.

- 5 In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente F üblicherweise 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente G üblicherweise 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis

- 10 10 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-%.

Dabei beziehen sich die Prozentangaben für die Anteile der Komponenten A bis G auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung.

- 15 Bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen
- der Anteil von Komponente A 25 bis 95 Gew.-%,
 - der Anteil von Komponente B 1 bis 45 Gew.-%,
 - der Anteil von Komponente C 1 bis 35 Gew.-%,
 - der Anteil von Komponente D 0,01 bis 3 Gew.-%,
 - 20 - der Anteil von Komponente E 0,001 bis 1 Gew.-%,
 - der Anteil von Komponente F 1 bis 25 Gew.-%, und
 - der Anteil von Komponente G 0,01 bis 20 Gew.-%, beträgt,
- wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung beziehen.

25

Besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen bei denen

- der Anteil von Komponente A 25 bis 75 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 20 bis 40 Gew.-%,
- 30 - der Anteil von Komponente C 5 bis 20 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 0,05 bis 1,5 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente E 0,01 bis 0,6 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente F 2 bis 10 Gew.-%, und

- der Anteil von Komponente G 0,1 bis 8 Gew.-%, beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung beziehen.

- 5 Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente C sind solche, worin M^{m+} Zn^{2+} , Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente D sind Zink-, Eisen- oder insbesondere Aluminiumsalze.

10

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente E sind solche, worin Met^{n+} Zn^{2+} , Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt werden flammhemmende

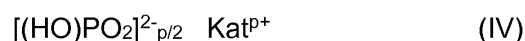
- 15 Polyamidzusammensetzungen, in denen M und Met Al bedeuten, m und n 3 sind und in denen die Verbindungen der Komponente D als Aluminiumsalze vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen flammhemmenden Polyamidzusammensetzungen anorganisches Phosphonat als
20 weitere Komponente H.

Die Verwendung der erfindungsgemäß als Komponente H eingesetzten anorganischen Phosphonate oder auch Salze der phosphorigen Säure (Phosphite) sind als Flammenschutzmittel ist bekannt. So offenbart

- 25 WO 2012/045414 A1 Flammschutzmittelkombinationen, die neben Phosphinsäuresalzen auch Salze der phosphorigen Säure (= Phosphite) enthalten.

Bevorzugt entspricht das anorganische Phosphonat (Komponente H) den
30 allgemeinen Formeln (IV) oder (V)

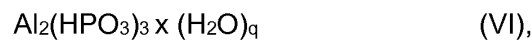




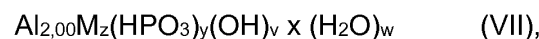
- worin Kat ein p-wertiges Kation, insbesondere ein Kation eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, ein Ammoniumkation und/oder ein Kation von Fe, Zn oder
 5 insbesondere von Al einschließlich der Kationen $\text{Al}(\text{OH})$ oder $\text{Al}(\text{OH})_2$ ist, und p 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

- Bevorzugt handelt es sich bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente H) um Aluminiumphosphit $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$, sekundäres Aluminiumphosphit $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$,
 10 basisches Aluminiumphosphit $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$, Aluminiumphosphittetrahydrat $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$, Aluminiumphosphonat, $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-Hexandiamin})_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 2,27 - 1$ und/oder $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$.

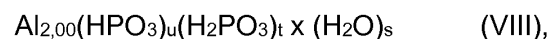
- 15 Bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente H) handelt es sich bevorzugt auch um Aluminiumphosphate der Formeln (VI), (VII) und/oder (VIII)



- 20 wobei q 0 bis 4 bedeutet,



- wobei M Alkalimetallkationen, z 0,01 bis 1,5 und y 2,63 bis 3,5 und v 0 bis 2 und w
 25 0 bis 4 bedeutet;



- wobei u 2 bis 2,99 und t 2 bis 0,01 und s 0 bis 4 bedeutet, und/oder
 30 um Aluminiumphosphit $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$, um sekundäres Aluminiumphosphit $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$, um basisches Aluminiumphosphit $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$, um Aluminiumphosphittetrahydrat $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$, um Aluminiumphosphonat, um

$\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-Hexandiamin})_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, um $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)^3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 2,27 - 1$ und/oder $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$.

- Bevorzugte anorganische Phosphonate (Komponente H) sind in Wasser
5 unlösliche bzw. schwerlösliche Salze.

Besonders bevorzugte anorganische Phosphonate sind Aluminium-, Calcium- und Zinksalze.

- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente H um ein Umsetzungsprodukt aus phosphoriger Säure und einer Aluminiumverbindung.

- Besonders bevorzugte Komponenten H sind Aluminiumphosphite mit den CAS-Nummern 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1,
15 156024-71-4, 71449-76-8 und 15099-32-8.

- Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Aluminiumphosphite erfolgt durch Umsetzung einer Aluminiumquelle mit einer Phosphorquelle und wahlweise einem Templat in einem Lösungsmittel bei 20 - 200 °C während einer Zeitspanne bis zu
20 4 Tagen. Aluminiumquelle und Phosphorquelle werden dazu 1 - 4 h vermischt, unter hydrothermalen Bedingungen oder am Rückfluss erhitzt, abfiltriert, gewaschen und z. B. bei 110 °C getrocknet.

- Bevorzugte Aluminiumquellen sind Aluminiumisopropoxid, Aluminiumnitrat,
25 Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxid (z. B. Pseudoböhmit).

Bevorzugte Phosphorquellen sind Phosphorige Säure, (saures) Ammoniumphosphit, Alkaliphosphite oder Erdalkaliphosphite.

- 30 Bevorzugte Alkaliphosphite sind Dinatriumphosphit, Dinatriumphosphithydrat, Trinatriumphosphit, Kaliumhydrogenphosphit.

Bevorzugtes Dinatriumphosphithydrat ist Brüggolen® H10 der Fa. Brüggemann.

Bevorzugte Template sind 1,6-Hexandiamin, Guanidincarbonat oder Ammoniak.

Bevorzugtes Erdalkaliphosphit ist Calciumphosphit.

5

Das bevorzugte Verhältnis von Aluminium zu Phosphor zu Lösungsmittel ist dabei 1 : 1 : 3,7 bis 1 : 2,2 : 100 mol. Das Verhältnis von Aluminium zu Templat ist 1 : 0 bis 1 : 17 mol. Der bevorzugte pH-Wert der Reaktionslösung ist 3 bis 9.

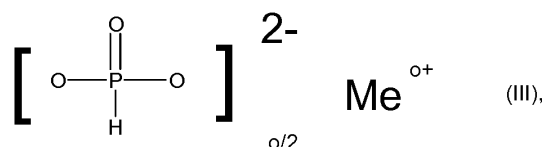
Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser.

10

Besonders bevorzugt wird in der Anwendung das gleiche Salz der Phosphinsäure wie der phosphorigen Säure verwendet, also z. B. Aluminiumdiethylphosphinat zusammen mit Aluminiumphosphit oder Zinkdiethylphosphinat zusammen mit Zinkphosphit.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen flammhemmenden Polyesterzusammensetzungen als Komponente H eine Verbindung der Formel (III)



20

worin Me Fe, TiO_r, Zn oder insbesondere Al ist, o 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und $r = (4 - o) / 2$ ist.

25

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel III sind solche, worin Me^{o+} Zn²⁺, Fe³⁺ oder insbesondere Al³⁺ bedeuten.

Komponente H liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung, vor.

- 5 Bevorzugt sind erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, die einen Comparative Tracking Index, gemessen nach dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3, von größer gleich 500 Volt aufweisen.

- 10 Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen erreichen eine Bewertung von V0 nach UL-94, insbesondere gemessen an Formteilen von 3,2 mm bis 0,4 mm Dicke.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende

- 15 Polyamidzusammensetzungen weisen einen Glow Wire Flammability Index nach IEC-60695-2-12 von mindestens 960 °C auf, insbesondere gemessen an Formteilen von 0,75 - 3 mm Dicke.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen enthalten als Komponente

- 20 A ein oder mehrere Polyamide mit einem Schmelzpunkt von kleiner gleich 290 °C. Der Schmelzpunkt wird dabei mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bei einer Aufheizrate von 10 K/Sekunde bestimmt.

Bei den Polyamiden der Komponente A handelt es sich in der Regel um

- 25 aliphatische um Homo- oder Copolyamide, die sich von (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren polyamid-bildenden Derivaten, wie deren Salzen, und von (cyclo)aliphatischen Diaminen oder von (cyclo)aliphatischen Aminocarbonsäuren oder deren polyamidbildenden Derivaten, wie deren Salzen, ableiten.

30

Bei den erfindungsgemäß als Komponente A eingesetzten Polyamiden handelt es sich um thermoplastische Polyamide.

Unter thermoplastischen Polyamiden werden in Anlehnung an Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), Seite 14, Polyamide 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.

Die erfindungsgemäß als Komponente A eingesetzten Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren oder auch polymeren Legierungspartnern, bevorzugt Elastomeren, zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet. Geeignet sind auch Gemische mit Anteilen von anderen Polymeren, bevorzugt von Polyethylen, Polypropylen, ABS, wobei gegebenenfalls ein oder mehrere Kompatibilisatoren eingesetzt werden können. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit, insbesondere wenn es sich wie hier um glasfaserverstärkte Polyamide handelt. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen meist über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugt als Komponente A einzusetzende Polyamide sind teilkristalline aliphatische Polyamide, die ausgehend von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder cycloaliphatischen Lactamen mit

wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Edukte kommen aliphatische Dicarbonsäuren, bevorzugt Adipinsäure, 2,2,4-
5 und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure und/oder Sebazinsäure, aliphatische
Diamine, bevorzugt Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1,9-Nonandiamin,
2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren
Diaminodicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane,
Bis-aminomethylcyclohexan, Aminocarbonsäuren, bevorzugt Aminocaprinsäure
10 oder die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der
genannten Monomeren sind eingeschlossen. Besonders bevorzugt werden
Caprolactame, ganz besonders bevorzugt wird ϵ -Caprolactam eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten aliphatischen
15 Homo- oder Copolyamiden um Polyamid 12, Polyamid 4, Polyamid 4.6, Polyamid
6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.9, Polyamid 6.10, Polyamid 6.12, Polyamid 6.66,
Polyamid 7.7, Polyamid 8.8, Polyamid 9.9, Polyamid 10.9, Polyamid 10.10,
Polyamid 11 oder Polyamid 12. Diese sind z. B. unter den Handelsnamen Nylon®,
Fa. DuPont, Ultramid®, Fa. BASF, Akulon® K122, Fa. DSM, Zytel® 7301,
20 Fa. DuPont; Durethan® B 29, Fa. Bayer und Grillamid®, Fa. Ems Chemie bekannt.

Besonders geeignet sind weiterhin auf PA6, PA6.6 und anderen aliphatischen
Homo- oder Copolyamiden basierende Compounds, bei denen auf eine
Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

25

Bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen als
Komponente A ein oder mehrere Polyamide ausgewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus PA 6, PA 6.6, PA 4.6, PA 12, PA 6.10 eingesetzt werden.

30 Besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen,
bei denen als Komponente A Polyamid 6.6 oder Polymer-Gemische aus Polyamid
6.6 und Polyamid 6 eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen Komponente A zu mindestens 75 Gew.-% aus Polyamid 6.6 und zu höchstens 25 Gew.-% aus Polyamid 6 besteht.

5

Als Komponente B werden Füllstoffe und/oder vorzugsweise Verstärkungsstoffe eingesetzt, bevorzugt Glasfasern. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen, eingesetzt werden.

10

Bevorzugte Füllstoffe sind mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, nanoskaligen Mineralien, besonders bevorzugt Montmorilloniten oder Nano-Böhmiten, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Glaskugeln und/oder Bariumsulfat. Besonders bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit und/oder Kaolin.

15

Besonders bevorzugt werden ferner auch nadelförmige mineralische Füllstoffe eingesetzt. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Bevorzugt sind nadelförmige Wollastonite. Bevorzugt weist das Mineral ein Länge zu Durchmesser - Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, insbesondere bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäß als Komponente B eingesetzten nadelförmigen mineralischen Füllstoffe liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, bestimmt mit einem CILAS Granulometer.

20

25

Bei den erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzten Komponenten B handelt es sich um Verstärkungsstoffe. Dabei kann es sich beispielsweise um Verstärkungsstoffe auf der Basis von Kohlenstofffasern und/oder von Glasfasern handeln.

30

Der Füllstoff und/oder Verstärkungsstoff kann in einer bevorzugten Ausführungsform oberflächenmodifiziert sein, vorzugsweise mit einem Haftvermittler bzw. einem Haftvermittlersystem, besonders bevorzugt auf Silanbasis. Insbesondere bei Verwendung von Glasfasern können zusätzlich zu

5 Silanen auch Polymerdispersionen, Filmbildner, Verzweiger und/oder Glasfaserverarbeitungs-hilfsmittel verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß als Komponente B bevorzugt eingesetzten Glasfasern kann es sich um Kurzglasfasern und/oder um Langglasfasern handeln. Als Kurz-

10 oder Langglasfasern können Schnittfasern eingesetzt werden. Kurzglasfasern können auch in Form von gemahlenen Glasfasern zum Einsatz kommen. Daneben können Glasfasern außerdem in der Form von Endlosfasern eingesetzt werden, beispielsweise in der Form von Rovings, Monofilamenten, Filamentgarnen oder Zwirnen, oder Glasfasern können in der Form von textilen

15 Flächegebilden eingesetzt werden, beispielsweise als Glasgewebe, als Glasgeflecht oder als Glasmatte.

Typische Faserlängen für Kurzglasfasern vor dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,05 bis 10 mm, vorzugsweise von

20 0,1 bis 5 mm. Nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix hat sich die Länge der Glasfasern verringert. Typische Faserlängen für Kurzglasfasern nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,01 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,02 bis 1 mm. Die Durchmesser der einzelnen Fasern kann in weiten Bereichen schwanken.

25 Typische Durchmesser der einzelnen Fasern bewegen sich im Bereich von 5 bis 20 μm .

Die Glasfasern können beliebige Querschnittsformen aufweisen, beispielsweise runde, elliptische, n-eckige oder irreguläre Querschnitte. Es können Glasfasern mit

30 mono- oder multilobalen Querschnitten verwendet werden.

Glasfasern können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden.

Die Glasfasern selbst, unabhängig von deren Querschnittfläche und deren Länge, können dabei beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der E-Glasfasern, A-Glasfasern, C-Glasfasern, D-Glasfasern, M-Glasfasern, S-Glasfasern, R-Glasfasern und/oder ECR-Glasfasern, wobei die E-Glasfasern, R-Glasfasern, S-Glasfasern und ECR-Glasfasern besonders bevorzugt sind. Die Glasfasern sind vorzugsweise mit einer Schlichte versehen, die vorzugsweise Polyurethan als Filmbildner und Aminosilan als Haftvermittler enthält.

10 Besonders bevorzugt eingesetzte E-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-56 %; Al_2O_3 12-16 %; CaO 16-25 %; $\text{MgO} \leq 6$ %; B_2O_3 6-13 %; $\text{F} \leq 0,7$ %; Na_2O 0,3-2 %; K_2O 0,2-0,5 %; Fe_2O_3 0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte R-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-65 %; Al_2O_3 20-30 %; CaO 6-16 %; MgO 5-20 %; Na_2O 0,3-0,5 %; K_2O 0,05-0,2 %; Fe_2O_3 0,2-0,4 %, TiO_2 0,1-0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte ECR-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 57,5-58,5 %; Al_2O_3 17,5-19,0 %; CaO 11,5-13,0 %; MgO 9,5-11,5.

Die erfindungsgemäß als Komponente C eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure sind bekannte Flammenschutzmittel für polymere Formmassen.

25 Auch Salze von Diethylphosphinsäure mit Anteilen der erfindungsgemäß als Komponenten D und E eingesetzten Phosphinsäure- und Phosphonsäuresalze sind bekannte Flammenschutzmittel. Die Herstellung dieser Stoffkombinationen wird z. B. in US 7,420,007 B2 beschrieben.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure der Komponente C können geringe Mengen an Salzen der Komponente D und an Salzen der Komponente E enthalten, beispielsweise bis zu 10 Gew.-% an

Komponente D, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew. %, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon, und bis zu 10 Gew.-% an Komponente E, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew. %, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon bezogen auf die Menge an Komponenten C, D und E.

5

Die erfindungsgemäß als Komponente E eingesetzten Salze der Ethylphosphonsäure sind als Zusätze zu Diethylphosphinaten in Flammenschutzmitteln für polymere Formmassen ebenfalls bekannt, beispielsweise aus WO 2016/065971 A1.

10

Auch die Verwendung der erfindungsgemäß als Komponente F eingesetzten Polyphosphatderivate von Melamin mit einem Kondensationsgrad von größer gleich 20 als Flammenschutzmittel ist bekannt. So offenbart die DE 10 2005 016 195 A1 ein stabilisiertes Flammenschutzmittel enthaltend 99 bis 1 Gew.-% Melaminpolyphosphat und 1 bis 99 Gew.-% Additiv mit Reservealkalität. In diesem Dokument wird auch offenbart, dass dieses Flammenschutzmittel mit einer Phosphinsäure und/oder einem Phosphinsäuresalz kombiniert werden kann.

15

Bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen enthalten als Komponente F ein Melaminpolyphosphat, dessen durchschnittlicher Kondensationsgrad 20 bis 200, insbesondere von 40 bis 150, beträgt.

20

In einem anderen bevorzugten Bereich beträgt der durchschnittliche Kondensationsgrad 2 bis 100.

25

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen enthalten als Komponente F ein Melaminpolyphosphat, das eine Zersetzungstemperatur von größer gleich 320 °C, insbesondere von größer gleich 360 °C und ganz besonders bevorzugt von größer gleich 400 °C aufweist.

30

Bevorzugt werden als Komponente F Melaminpolyphosphate eingesetzt, die aus WO 2006/027340 A1 (entsprechend EP 1 789 475 B1) und WO 2000/002869 A1 (entsprechend EP 1 095 030 B1) bekannt sind.

- 5 Bevorzugt werden Melaminpolyphosphate eingesetzt, deren durchschnittlicher Kondensationsgrad zwischen 20 und 200, insbesondere zwischen 40 und 150 liegt, und deren Melamingehalt 1,1 bis 2,0 mol, insbesondere 1,2 bis 1,8 mol pro Mol Phosphoratom beträgt.
- 10 Ebenfalls bevorzugt werden Melaminpolyphosphate eingesetzt, deren mittlerer Kondensationsgrad (Zahlenmittel) >20 ist, deren Zersetzungstemperatur größer als 320 °C ist, deren Molverhältnis von 1,3,5-Triazinverbindung zu Phosphor kleiner als 1,1, insbesondere 0,8 bis 1,0 beträgt und deren pH-Wert einer 10 %-igen Aufschlämmung in Wasser bei 25 °C 5 oder höher ist, vorzugsweise 5,1 bis 6,9.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen Komponenten C, D, E und F in Teilchenform vor, wobei die mittlere Teilchengröße (d_{50}) 1 bis 100 µm beträgt.

Als Komponente G enthalten die erfindungsgemäßen Polyamid-

- 20 Zusammensetzungen graue Farbmittel.

Unter einem Farbmittel versteht man im Allgemeinen alle farbgebenden Stoffe nach DIN ISO 18451, welche in anorganische und organische Farbmittel sowie natürliche und synthetische einteilbar sind (s. Römpps Chemie Lexikon, 1981, 25 8. Auflage, S. 1237).

Man unterscheidet gemäß DIN ISO 18451 Farbstoffe und Pigmente, wobei letztere unlöslich in Kunststoffen sind, während Farbstoffe löslich sind.

- 30 Das erfindungsgemäß als Komponente G eingesetzte graue Farbmittel besteht im Allgemeinen aus einer Abmischung schwarzer und weißer Pigmente oder Farbstoffe.

Weißer Pigmente oder Farbstoffe führen zu unterschiedlichen matten Abstufungen der Farbe von Schwarzpigmenten oder von schwarzen Farbstoffen, so dass eine Graufärbung entsteht. Geeignete Weißpigmente sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß, Bariumsulfat und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Nuancierung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Weiterhin ist es möglich, die graue Farbe der Polyamidzusammensetzungen unter Einsatz von komplementärfarbigem Pigmenten oder Farbstoffen zu erzielen.

Zu den für die Herstellung der Komponente G vorzugsweise einsetzbaren Farbstoffen und Pigmenten zählen Ruß, Graphit, Graphen, Nigrosine, Knochenkohle, schwarze Farbpigmente oder Kombinationen komplementärfarbiger roter bis gelber Pigmente mit grünen, blauen oder violetten Pigmenten oder Mischungen von ein oder mehreren dieser Verbindungen, die jeweils mit Weißpigment oder weißem Farbstoff abgemischt werden, um die graue Farbe zu erzeugen.

Zu den für die Herstellung der Komponente G geeigneten Rußen zählen insbesondere Ruße mit einem Porenvolumen (DBP Dibutylphthalat-Adsorption) gemäß DIN ISO 18451 von mindestens 30 ml/100g, vorzugsweise von mindestens 50 ml/100 g.

Weitere zur Herstellung der Komponente G bevorzugt eingesetzte Ruße weisen eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß ISO 4652) von mindestens 20 bis 1000 m²/g, vorzugsweise von 30 bis 300 m²/g auf.

Weitere zur Herstellung der Komponente G bevorzugt eingesetzte Ruße weisen eine mittlere Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm, insbesondere von 10 bis 35 nm auf.

- Derartige Rußtypen sind z. B. unter den Marken Printex® XE2 (Evonik GmbH)
5 oder als Ketjenblack® EC 600JD (Akzo) erhältlich sowie als Furnace Ruße, wie Printex® 90, 75, 80, 85, 95 und 60-A.

- Weiterhin kann auch Graphit zur Herstellung der Komponente G verwendet werden. Dieser kann durch Mahlen zerkleinert werden. Die Partikelgröße liegt
10 üblicherweise im Bereich von 0,01 µm bis 1 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 250 µm. Graphite sind sehr weich (Mohs-Härte 1) und besitzen eine gräuliche bis schwarze Eigenfarbe.

- Weitere Beispiele für Schwarzmittel, die sich zur Herstellung der Komponente G eignen, sind Graphene. Kommerziell erhältliche Graphene sind z. B. die Vor-x®
15 Produkte (Vorbeck Materials). Die Dicke von Graphenen beträgt in der Regel von 1 bis 5 nm, der Durchmesser von 20 bis 1000 nm und die spezifische Oberfläche nach BET von 500 bis 1000 m²/g (N₂).

- 20 Bevorzugt zur Herstellung der Komponente G eingesetzte Schwarzmittel sind Nigrosine. Darunter versteht man im Allgemeinen eine Gruppe von schwarzen oder grauen, mit den Indulinen verwandten Phenazin-Farbstoffen (Azin-Farbstoffen) in verschiedenen Ausführungsformen. Nigrosine können wasserlöslich, fettlöslich oder spritlöslich sein. Technisch gewinnt man Nigrosine
25 durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metallischem Eisen und FeCl₃.

- Nigrosin kann als freie Base oder auch als Salz (z. B. als Hydrochlorid) eingesetzt werden.

30

Weiterhin lassen sich Knochenkohle oder Knochenschwarz zur Herstellung der Komponente G einsetzen. Knochenkohle lässt sich durch Erhitzen entfetteten Knochenschrots unter Luftabschluss auf etwa 700 °C herstellen. Aus einer

- Mischung von Knochenkohle und Zucker oder Sirup entsteht bei Verkohlung mit konzentrierter Schwefelsäure das sog. Knochenschwarz oder Kölner Schwarz. Fein gemahlene Knochenkohle ist zum Einfärben von Thermoplastformmassen geeignet. Es lassen sich auch modifizierte Knochenkohlen als Komponente G einsetzen. Werden z. B. Mineralbestandteile mit Hilfe von Salzsäure aus der Knochenkohle herausgelöst, so bleibt eine schwärzere Knochenkohle übrig, die mit etwas Berliner Blau gemischt als Lackschwarz oder Pariser Schwarz erhältlich ist.
- 5
- 10 Geeignete als Komponente G einsetzbare Farbmittel werden im Allgemeinen gemäß dem Colour Index (C.I.) klassifiziert, wobei zusätzlich zu systematischen oder Trivialnamen eine eindeutige Zuordnung ermöglichende C.I.-Bezeichnung hinzugefügt wird.
- 15 Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß in Kombination mit Weißpigmenten, wie Titandioxid, Bariumsulfat oder Zinksulfid, als Komponente G eingesetzt werden können, sind z. B. Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu, (Cr, Fe)}_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliziumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz oder Antimonschwarz.
- 20 Weiterhin ist es möglich, die graue Farbe der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung unter Einsatz von komplementärfarbigem Pigmenten zu erzielen.
- 25 Dazu werden rote bis gelbe Pigmente mit entsprechend komplementärfarbigem grünen, blauen oder violetten Pigmente oder deren Mischungen verwendet, um wie es gewünscht wird, eine graue Farbe der Polyamidzusammensetzung zu erzielen.
- 30 Als bevorzugte Pigmente seien Kupferphthalocyaninpigmente genannt, welche eine grüne oder blaue Farbe aufweisen. Die grüne Farbe wird im Allgemeinen durch Substitution von Wasserstoff durch Chloratome am macrocyclischen Tetraamin erzielt.

Weitere geeignete Pigmente sind Manganviolett-pigmente (Pyrophosphate aus Ammonium und Mangan (III) der Formel $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$, welche durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung blauere oder röttere Töne ergeben),

- 5 Ultramarinpigmente (Natrium-, Aluminiumsilikate), Blau und Grünpigmente auf der Basis von z. B. Chromoxiden oder Kobaltoxiden mit Spinellstruktur. Derartige Pigmente sind unter den Handelsnamen Heliogen®-blau, Heliogen®-grün, Sicopal®-grün, Sicopal®-blau (Marken der BASF SE) sowie als Ultramarin, Chromoxid- oder Manganviolett-Pigmente im Handel erhältlich.

10

Bevorzugte Pigmente sind gemäß C. I. Teil 1 Pigment blue 15, Pigment blue 15:2, Pigment blue 15:4, Pigment blue 16, Pigment blue 28, Pigment blue 29, Pigment blue 36, Pigment green 17, Pigment green 24, Pigment green 50, Pigment violet 15 und Pigment violet 16, wobei Pigment blue 15:1 und 15:3 sowie Pigment

15

Bevorzugt als Komponente G eingesetzt werden Abmischungen weißer Pigmente mit schwarzen Pigmenten oder Farbstoffen, wobei die weißen Pigmente ausgewählt werden aus der Gruppe Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß, Lithopone, Antimonweiß, Bariumsulfat und/oder Titandioxid und wobei die schwarzen

20

Pigmente oder Farbstoffe ausgewählt werden aus der Gruppe Ruß, Graphit, Graphen, Nigrosine, Knochenkohle, schwarze Farbpigmente oder Kombinationen komplementärfarbiger roter bis gelber Pigmente mit grünen, blauen oder violetten Pigmenten oder Mischungen von ein oder mehreren dieser Verbindungen.

25

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen vorzugsweise eine Graufärbung auf, welche durch die Nummern 7000 bis 7048 der RAL-Farbtabelle charakterisiert ist, insbesondere durch RAL 7035.

30

Besonders bevorzugt als Komponente G sind Abmischungen von Titandioxid mit schwarzen Pigmenten, insbesondere mit Ruß, die insbesondere in Polyamidzusammensetzungen verwendet werden, welche im Elektronikbereich zum Einsatz gelangen (das sogenannte "Elektrograu").

Eine besonders bevorzugt eingesetzte Komponente G ist die Pigmentpaste Elektrograu RAL 7032 von Brohl Chemie.

Weitere bevorzugt eingesetzte Komponenten G sind Kombinationen von

- 5 Titandioxid mit gelben, roten und schwarzen Pigmenten, die einen Farbton nach RAL 7032 ergeben. Derartige Kombinationen sind beispielsweise in DE 4104681 A1 beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können als Komponente I
10 noch weitere Additive enthalten. Bevorzugte Komponenten I im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Co-Stabilisatoren für Antioxidantien, Antistatika, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähmodifikatoren, von Komponente G
15 verschiedene Farbstoffe, von Komponente G verschiedene Pigmente und/oder weitere Flammenschutzmittel, die sich von Komponenten C, D, E, F und H unterscheiden.

- Hierzu gehören insbesondere Phosphate, wie etwa Melamin-
20 Poly(Metallphosphate). Bevorzugte Metalle hierfür sind die Elemente der 2. Hauptgruppe, der 3. Hauptgruppe, der 2. Nebengruppe, der 4. Nebengruppe und der Nebengruppe VIIa des Periodensystems sowie Cer und/oder Lanthan.

- Melamin-Poly(Metallphosphate) sind bevorzugt Melamin-Poly(Zinkphosphate),
25 Melamin-Poly(Magnesiumphosphate) und/oder Melamin-Poly(Calciumphosphate).

- Bevorzugt sind $(\text{Melamin})_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2$, $(\text{Melamin})_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$,
 $(\text{Melamin})_2\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2$, $(\text{Melamin})_3\text{Al}(\text{HPO}_4)_3$, $(\text{Melamin})_2\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)$,
 $(\text{Melamin})_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $(\text{Melamin})_2\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $(\text{Melamin})_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)^{3/2}$.

30

Bevorzugt sind Melamin-Poly(Metallphosphate), die bekannt sind als Hydrogenphosphato- oder Pyrophosphato-Metallate mit Komplex-Anionen, die ein

vier- oder sechsbindiges Metallatom als Koordinationszentrum mit zweizähnigen Hydrogenphosphat- oder Pyrophosphat-Liganden aufweisen.

- 5 Bevorzugt sind auch Melamin-interkalierte Aluminium-, Zink- oder Magnesium-Salze von kondensierten Phosphaten, ganz besonders bevorzugt sind Bis-Melamin-zinko-diphosphat und/oder Bis-Melamin-alumotriphosphat.

- 10 Bevorzugt sind weiterhin Salze der Elemente der 2. Hauptgruppe, der 3. Hauptgruppe, der 2. Nebengruppe, der 4. Nebengruppe und der Nebengruppe VIIa des Periodensystems sowie von Cer und/oder Lanthan mit Anionen der Oxosäuren der fünften Hauptgruppe (Phosphate, Pyrophosphate und Polyphosphate).

- 15 Bevorzugt sind Aluminiumphosphate, Aluminum monophosphate; Aluminum-orthophosphate (AlPO_4), Aluminumhydrogenphosphat ($\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$) und/oder Aluminiumdihydrogenphosphat

- 20 Bevorzugt sind auch Calciumphosphat, Zinkphosphat, Titanphosphat und/oder Eisenphosphat

Bevorzugt sind Calciumhydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphatdihydrat, Magnesiumhydrogenphosphat, Titaniumhydrogenphosphat (TIHC) und/oder Zinkhydrogenphosphat

- 25 Bevorzugt sind Aluminiumdihydrogenphosphat, Magnesiumdihydrogenphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Zinkdihydrogenphosphat, Zinkdihydrogenphosphat dihydrat und/oder Aluminumdihydrogenphosphat.

- 30 Besonders bevorzugt sind Calciumpyrophosphat, Calciumdihydrogenpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat Zinkpyrophosphat und/oder Aluminiumpyrophosphat.

Die vorgenannten sowie andere und ähnliche Phosphate werden beispielsweise durch die Firma J.M. Huber Corporation, USA, unter Safire® Products angeboten, hierzu gehören etwa die Typen APP Type II, AMPP, MPP, MPyP, PiPyP. PPaz, Safire® 400, Safire® 600, EDAP und andere.

5

Weitere Phosphate sind beispielsweise in der JP-A-2004204194, der DE-A-102007036465 und der EP-A-3133112 genannt und gehören ausdrücklich zu den einsetzbaren Komponenten I.

- 10 Bevorzugt beträgt das Mengenverhältnis der Komponenten C (Phosphinsäuresalz), F (Melaminpolyphosphat) und I (Additiv), wenn es sich bei Letzterem um die zuvor beschriebenen Metall-Phosphate handelt und insbesondere Aluminiumphosphate in der Mischung vorhanden sind:
- Komponente C 98 – 54 Gew.-%,
- 15 Komponente F 33 – 1 Gew.-%,
- Komponente I 13 – 1 Gew.-%,
- bezogen auf insgesamt 100 Gew.-% nur dieser drei Komponenten.

- Die weiteren Additive sind als Zusätze zu Polyamidzusammensetzungen an sich
- 20 bekannt und können alleine oder in Mischung oder in Form von Masterbatches eingesetzt werden.

- Die vorgenannten Komponenten A, B, C, D, E, F, G und gegebenenfalls H und/oder I können in den verschiedensten Kombinationen zur erfindungsgemäßen
- 25 flammgeschützten Polyamidzusammensetzung verarbeitet werden. So ist es möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Komponenten in die Polyamidschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen einzelne Komponenten erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz
- 30 von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Komponenten auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

Auch können zwei oder mehrere der Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen vor dem Einbringen in die Polyamidmatrix durch Vermischen kombiniert werden. Dabei können herkömmliche Mischaggregate eingesetzt werden, in denen die Komponenten in einem geeigneten Mischer, z. B. 5 0,01 bis 10 Stunden bei 0 bis 300 °C gemischt werden.

Aus zwei oder mehreren der Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können auch Granulate hergestellt werden, die anschließend in die Polyamidmatrix eingebracht werden können. 10

Dazu können zwei oder mehr Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung mit Granulierhilfsmittel und/oder Bindemittel in einem geeigneten Mischer oder einem Granulierteller zu Granulaten verarbeitet werden.

15 Das zunächst entstehende Rohprodukt kann in einem geeigneten Trockner getrocknet beziehungsweise zum weiteren Kornaufbau getempert werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Rollkompaktierung 20 hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform dadurch hergestellt werden, dass die Inhaltsstoffe gemischt, stranggepresst, abgeschlagen (bzw. 25 gegebenenfalls gebrochen und klassiert) und getrocknet (und gegebenenfalls gecoaed) werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Sprühgranulierung 30 hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße flammgeschützte Polymerformmasse liegt bevorzugt in Granulatform, z. B. als Extrudat oder als Compound, vor. Das Granulat hat

bevorzugt Zylinderform mit kreisförmiger, elliptischer oder unregelmäßiger Grundfläche, Kugelform, Kissenform, Würfelform, Quaderform, Prismenform.

Typische Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis des Granulates betragen 1 zu 50 bis
5 50 zu 1, bevorzugt 1 zu 5 bis 5 zu 1.

Das Granulat hat bevorzugt einen Durchmesser von 0,5 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 3 mm und bevorzugt eine Länge von 0,5 bis 15mm, besonders bevorzugt von 2 bis 5 mm.

10

Gegenstand der Erfindung sind auch Formteile hergestellt aus der oben beschriebenen flammhemmenden Polyamidzusammensetzung enthaltend die Komponenten A, B, C, D, E, F und G und gegebenenfalls die Komponenten H und/oder I.

15

Bei den erfindungsgemäßen Formteilen kann es sich um beliebige Ausformungen handeln. Beispiele dafür sind Fasern, Folien oder Formkörper, erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidformmassen durch beliebige Formverfahren, insbesondere durch Spritzguss oder Extrusion.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamid-Formkörper kann durch beliebige Formverfahren erfolgen. Beispiele dafür sind Spritzgießen, Pressen, Schaumspritzgießen, Gasinnendruck-Spritzgießen, Blasformen, Foliengießen, Kalandern, Laminieren oder Beschichten bei höheren Temperaturen
25 mit der flammgeschützten Polyamid-Formmasse.

Bei den Formteilen handelt es sich vorzugsweise sich um Spritzgussteile oder um Extrusionsteile.

30 Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich.

Die Erfindung betrifft bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen in oder für Steckverbinder, stromberührten Teilen in Stromverteilern (FI-Schutz), Platinen, Vergussmassen, Stromsteckern, Schutzschaltern, Lampengehäusen, LED Gehäusen, 5 Kondensatorgehäusen, Spulenkörpern und Ventilatoren, Schutzkontakten, Steckern, in/auf Platinen, Gehäusen für Stecker, Kabeln, flexiblen Leiterplatten, Ladekabeln für Handys, Motorabdeckungen oder Textilbeschichtungen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen 10 flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern in Form von Bauteilen für den Elektro/Elektronikbereich, insbesondere für Teile von Leiterplatten, Gehäusen, Folien, Leitungen, Schaltern, Verteilern, Relais, Widerständen, Kondensatoren, Spulen, Lampen, Dioden, LED, Transistoren, Konnektoren, Reglern, Speichern und Sensoren, in Form von 15 großflächigen Bauteilen, insbesondere von Gehäuseteilen für Schaltschränke und in Form aufwendig gestalteter Bauteile mit anspruchsvoller Geometrie.

Die Wandstärke der erfindungsgemäßen Formkörper kann typischerweise bis zu 10 mm betragen. Besonders geeignet sind Formkörper mit weniger als 1,5 mm 20 Wandstärke, mehr bevorzugt von weniger als 1 mm Wandstärke und besonders bevorzugt von weniger als 0,5 mm Wandstärke.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

25 1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polyamide (Komponente A):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV; Schmelzbereich von 255-260 °C): Ultramid® A27 (BASF)

30 Polyamid 6 (Schmelzbereich von 217-222 °C): Durethan® B29 (Lanxess)

Polyamid 6T/6.6 (Schmelzbereich von 310-320 °C): Vestamid® HT plus 1000 (Evonik)

Glasfasern (Komponente B):

Glasfasern PPG HP 3610 10µm Durchmesser, 4,5 mm Länge (Fa. PPG, NL),

Flammschutzmittel FM 1 (Komponenten C, D und E):

- 5 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,9 mol % an Aluminium-Ethylbutylphosphinat und 0,5 mol % an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 3 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 2 (Komponenten C, D und E):

- 10 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 2,7 mol % an Aluminium-Ethylbutylphosphinat und 0,8 mol % an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 4 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 3 (Komponenten C, D und E):

- 15 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,5 mol % an Aluminium-Ethylbutylphosphinat und 0,05 mol % an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 4 (Komponenten C, D und E):

- 20 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 10 mol % an Aluminium-Ethylbutylphosphinat und 5 mol % an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 5 (Komponente C):

- 25 Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure hergestellt in Analogie zu Beispiel 1 der DE 196 07 635 A1

Flammschutzmittel FM 6 (Komponenten C und E):

- Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 8,8 mol % an Aluminium-Ethylphosphonat
30 Ethylphosphonat

Flammschutzmittel FM 7 (Komponente H):

Aluminiumsalz der Phosphonsäure hergestellt nach Beispiel 1 der
DE 102011120218 A1

5 Flammschutzmittel FM 8 (Komponente F):

Melamin-Polyphosphat hergestellt nach dem Beispiel der WO 2000/002869 A1

Flammschutzmittel FM 9 (nicht erfindungsgemäß):

Melamin-Polyphosphat mit einem mittleren Kondensationsgrad von 18 hergestellt
in Analogie zu WO 2000/002869 A1

10

Flammschutzmittel FM 10 (nicht erfindungsgemäß):

Roter Phosphor (Exolit® RP 607, Clariant)

Flammschutzmittel FM 11 (nicht erfindungsgemäß):

15 Brompolystyrol (Saytex® HP 3010, Fa. Albemarle) gemischt mit Antimontrioxid
Masterbatch 80 % in PA 6 (Fa. Campine) im Verhältnis 75%:25%

Graues Farbmittel (Komponente G)

Pigmentgranulat in Polyamid, Elektrograu RAL 7032 (Fa. Lifocolor, Lichtenfels, D)

20

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

25 Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen
Verhältnissen mit dem Farbmittel vermischt und über den Seiteneinzug eines
Doppelschnecken-Extruders (Typ Leistritz ZSE 27/44D) bei Temperaturen von
260 bis 310 °C in PA 6.6 bzw. bei 250 bis 275 °C in PA 6 bzw. bei 310 bis 330 °C
PA 6T/6.6 eingearbeitet. Die Glasfasern wurden über einen zweiten Seiteneinzug
30 zugegeben. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad
geköhlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von 250 bis 320 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Neben der

5 Klassifikation wurde auch die Nachbrennzeit angegeben.

Der Comparative Tracking Index der Formteile wurde gemäß dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3 ermittelt.

Der Glow Wire Flammability Index (GWIT-Index) wurde nach der Norm

10 IEC-60695-2-12 ermittelt.

Die Farbe des Formteils wurde visuell beurteilt. Dabei bedeuteten:

1 = Graufärbung ohne Rotstich, 2 = Graufärbung mit leichtem Rotstich und

3 = Graufärbung mit deutlichem Rotstich.

15

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (wie Temperaturprogramme, Schneckengeometrien und Spritzgießparameter) durchgeführt.

20

Beispiele 1-5, 1a, 1b, 5a und Vergleichsbeispiele V1-V3 mit PA 6.6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6.6-Formmassen sind in den in der

25 nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel, Additive und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 1: PA 6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (1-5, 1a, 1b, 5a erfindungsgemäß; V1-V3 Vergleiche; n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	V1	V2	V3	V4	V5	1a	1b	5a
A: Polyamid 6.6	51	52,5	51	48	51	51	51	51	51	51	51	48	48
B: GF, HP3610	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	16	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	-	12	-	-	-	-	-	10
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
H: FM 7	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	5
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	9	4	5
Vergleich: FM 9	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
Vergleich: FM 10	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-
Vergleich: FM 11	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-
G:	2	0,5	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/25	V-0/20	V-0/25	V-0/40	V-0/10	V-0/45	n.b.	V-0/40	V-0/35	V-0/50	V-0/28	V-0/28	V-0/10
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	n.b.	850	900	960	960	960	960
CTI [Volt]	600	600	600	600	600	500	n.b.	600	450	500	600	600	600
Farbe	1	1	1	1	1	1	n.b.	3	2	1	1	1	1

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 5, 1a, 1b und 5a sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen, gleichzeitig CTI 600 Volt und GWFI 960 °C aufweisen, und eine durchgehend graue Einfärbung ohne irgendeinen Rotstich zeigen. Der Zusatz von

5 Komponente H in Beispielen 5 und 5a führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V1 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit eine im Vergleich zu den Beispielen 1-4 Verringerung

10 des CTI-Wertes zur Folge.

Das Ersetzen von Komponente F durch eine Komponente mit niedrigerem Kondensationsgrad in Vergleichsbeispiel V2 hatte zur Folge, dass der Polyamidstrang bei der Herstellung aufschäumte und keine Messungen

15 vorgenommen werden konnten.

Der Einsatz von rotem Phosphor anstelle von Komponenten C, D und E in Vergleichsbeispiel V3 führte zu einem deutlichen Rotstich bei der Farbe der Formkörper.

20

Der Einsatz von Brompolystyrol / Antimontrioxid Masterbatch in PA 6 anstelle von Komponenten C, D und E in Vergleichsbeispiel V4 führte ebenfalls zu einem deutlichen Rotstich bei der Farbe der Formkörper. Außerdem verringerte sich der CTI-Wert deutlich.

25

Das Weglassen von Komponenten D und E in Vergleichsbeispiel V5 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit eine im Vergleich zu den Beispielen 1-4 Verringerung des CTI-Wertes zur Folge.

30

Beispiele 6-10 und Vergleichsbeispiele V6-V10 mit PA 6.6/PA 6

- Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6/PA6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als
- 5 Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel, Additive und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 2: PA 6/PA 6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (6-10 erfindungsgemäß; V6-V10 Vergleiche; n.b. = nicht bestimmt)

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10	V6	V7	V8	V9	V10
A: Polyamid 6.6	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
A: Polyamid 6	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
B: GF, HP3610	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	-	12	-	-	-
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-
H: FM 7	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5
Vergleich: FM 9	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
Vergleich: FM 10	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-
Vergleich: FM 11	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-
G	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/29	V-0/23	V-0/44	V-0/28	V-0/14	V-0/47	n.b.	V-0/50	V-0/35	V-0/50
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	n.b.	850	900	960
CTI [Volt]	600	600	600	600	600	500	n.b.	600	450	500
Farbe	1	1	1	1	1	1	n.b.	3	2	1

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 6 bis 10 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen, gleichzeitig CTI 600 Volt und GWFI 960 °C aufweisen, und eine durchgehend graue Einfärbung ohne irgendeinen Rotstich zeigen. Der Zusatz von Komponente H in
5 Beispiel 10 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammsschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V6 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit eine im Vergleich zu den Beispielen 6-9 Verringerung
10 des CTI-Wertes zur Folge.

Das Ersetzen von Komponente F durch eine Komponente mit niedrigerem Kondensationsgrad in Vergleichsbeispiel V7 hatte zur Folge, dass der Polyamidstrang bei der Herstellung aufschäumte und keine Messungen
15 vorgenommen werden konnten.

Der Einsatz von rotem Phosphor anstelle von Komponenten C, D und E in Vergleichsbeispiel V8 führte zu einem deutlichen Rotstich bei der Farbe der Formkörper.
20

Der Einsatz von Brompolystyrol / Antimontrioxid Masterbatch in PA 6 anstelle von Komponenten C, D und E in Vergleichsbeispiel V9 führte ebenfalls zu einem deutlichen Rotstich bei der Farbe der Formkörper. Außerdem verringerte sich der CIT-Wert deutlich.
25

Das Weglassen von Komponenten D und E in Vergleichsbeispiel V10 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit eine im Vergleich zu den Beispielen 6-9 Verringerung des CTI-Wertes zur Folge.

30 Vergleichsbeispiele V11-V17 mit PA 6T/6.6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6T/6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als

Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammenschutzmittel, Additive und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 3: PA 6T/6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (n.b. = nicht bestimmt)

5

Beispiel Nr.	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17
A: Polyamid 6T/6.6	51	51	51	51	51	51	51
B: Glasfasern HP36	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	-	-
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	12
H: FM 7	-	-	-	-	2	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5
Vergleich: FM 10	-	-	-	-	-	12	-
G:	2	2	2	2	2	2	2
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GWFI [°C]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
MVR [cm ³ /10 min.]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Farbe	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CTI [Volt]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Aus keiner der PA-Formmassen der Vergleichsbeispiele V11-V17 konnten Prüfkörper hergestellt werden, da sich die PA-Formmassen als nicht verarbeitbar erwiesen. Die Polyamidstränge schäumten bei der Herstellung auf und es konnten
 10 keine für die Messungen geeigneten Prüfkörper hergestellt werden.

Vergleichsbeispiele V18-V22 mit PA 6.6

15 Aus Tabelle 4 geht hervor, dass nur mit der erfindungsgemäßen Kombination von Flammenschutzmitteln Polyamidzusammensetzungen hergestellt werden können,

welche die Eigenschaften V-0, GWFI 960, CTI 600 und graue Farbe ohne Rotstich aufweisen. Mit Melaminpolyphosphat allein oder mit Brompolystyrol mit Antimontrioxid kann zwar V-0, aber keine tief graue Einfärbung eingestellt werden.

5

Tabelle 4: Vergleichsbeispiele Polyamid 6.6 GF Ergebnisse

(n.k. = nicht klassifizierbar)

Beispiel Nr.	V18	V19	V20	V21	V22
A: Polyamid 6.6	43	51	43	51	43
B: Glasfasern HP36	30	30	30	30	30
Vergleich: FM 8	25	17	5	5	5
Vergleich: FM 9	-	-	25	17	-
Vergleich: FM 11					25
G:	2	2	2	2	2
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/45	n.k.	V-0/43	n.k.	V-0/23
GWFI [°C]	960	750	960	700	960
Farbe	2	2	2	2	2
CTI [Volt]	500	500	350	500	350

10