

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 540
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **78100434.6**

(51)

Int. Cl.²: **C 08 L 77/00, C 08 K 9/10**

(22)

Anmeldetag: **19.07.78**

(30)

Priorität: **28.07.77 DE 2734103**
07.12.77 DE 2754491

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

(71)

Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(72)

Erfinder: **Tacke, Peter, Dr.**
Brandenburger Strasse 12
D-4150 Krefeld. (DE)

(72)

Erfinder: **Neuray, Dieter, Dr.**
Buschstrasse 149
D-4150 Krefeld. (DE)

(72)

Erfinder: **Michael, Dietrich, Dr.**
Deswatinesstrasse 57
D-4150 Krefeld. (DE)

(54)

Flammfeste Polyamidformmassen.

(57)

Flammfeste, gegebenenfalls verstärkte und/oder gefüllte Polyamidformmassen, die als Brandschutzmittel eine Kombination aus rotem Phosphor und einem Überschuß Phenol- Aldehyd- Harz enthalten.

EP 0 000 540 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Mi-by

Flammfeste Polyamidformmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft flammfeste, vorzugsweise verstärkte und/oder gefüllte Polyamidformmassen, die als Brandschutzmittel eine Kombination aus pulverisiertem rotem
5 Phosphor und Phenol-Aldehyd-Harz enthalten.

Aus zahlreichen Patentschriften, u.a. der DAS 1 931 387, ist bekannt, daß roter Phosphor ein sehr wirksames Brandschutzmittel für glasfaserverstärkte Polyamide darstellt, während es bei unverstärkten Polyamiden keine Brandschutz-
10 wirkung besitzt bzw. das Abbrennen sogar beschleunigt.

Die Verwendung des roten Phosphors als Brandschutzmittel für Polyamidformmassen ist jedoch mit folgenden, schwerwiegenden Nachteilen verbunden:

1. Bei den üblichen hohen Verarbeitungstemperaturen (über
15 250°C) der technisch wichtigsten aliphatischen Polyamide (PA-6 und -6,6) bilden sich sehr giftige und übel riechende Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen.

2. Der staubfein gemahlene rote Phosphor neigt an der Luft bei Berührung mit heißen Metallflächen, wie sie bei der Einarbeitung des Phosphors in das Polyamid in den üblichen Verarbeitungsmaschinen immer anzutreffen sind, zu Staubexplosionen.
3. Wegen der roten Eigenfarbe des Phosphors und den zur Herstellung von flammfesten Polyamidformmassen notwendigen hohen Konzentrationen an rotem Phosphor wird die Herstellung von brandgeschützten Formmassen in hellen Farben erschwert oder sogar verhindert.

Zur Behebung dieser Nachteile sind zahlreiche Versuche unternommen worden:

Gemäß der DOS 2 308 104 können den mit rotem Phosphor brandwiderig ausgerüsteten Thermoplasten zur Verringerung der PH_3 -Bildung Schwermetallverbindungen, z.B. MoS_2 , HgO , PbO_2 , CuO zugesetzt werden. Diese Metallverbindungen sind jedoch zumeist giftig und dunkel gefärbt.

Staubexplosionen werden vermieden, indem man den feinteiligen Phosphor in Form von Konzentraten, beispielsweise als Caprolactam-Konzentrate, wie in der DAS 1 965 635 beschrieben, einsetzt oder ihn mit Kunstharzen umhüllt bzw. beschichtet. Methoden zur Umhüllung findet man in den DOS 2 408 488 und 2 428 758.

Die Verwendung eines Phosphor-Konzentrates in Caprolactam ist jedoch mit erhöhtem Aufwand verbunden, da das

Caprolactam wegen Verschlechterung des Brandverhaltens und Reduzierung der mechanischen Eigenschaften nach Einarbeitung des Konzentrates aus den Formmassen in Entgasungsextrudern wieder entfernt werden muß. - Die in DOS 2 408 488 und 2 428 758 beschriebenen Umhüllungen des Phosphors sind ebenfalls sehr aufwendig und im technischen Maßstab schwierig zu realisieren.

10 Gemäß den DAS 2 625 673 und 2 625 691 wird versucht, die PH_3 -Entwicklung durch Umhüllung des roten Phosphors mit Phenol-Aldehyd-Polykondensaten zu verhindern. Mit der bekannten Flammenschutzmittelkombination, die überwiegend aus rotem Phosphor besteht, gelingt es aber nicht - wegen der intensiven Eigenfärbung des Phosphors - helle Polyamidformmassen mit ausreichender Flammfestigkeit herzustellen.

15 Beispielsweise erfordert die Überdeckung der roten Farbe des Phosphors die 2- bis 5-fache Gewichtsmenge von handelsüblichen TiO_2 -Pigmenten oder die 6- bis 10-fache Gewichtsmenge ZnS .

20 TiO_2 -Gehalte von 15-30 Gew.-% setzen die zähe elastischen Eigenschaften der Formmassen jedoch so weit herab, daß sie für den technischen Einsatz nicht mehr verwendet werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man helle Polyamidformmassen mit der dem Stand der Technik entsprechenden Flammfestigkeit herstellen kann, wenn man vergleich-

5 bare Mengen einer Flammenschutzmittelkombination, bestehend aus einer Mischung von rotem Phosphor mit einem Überschuß Phenol-Aldehyd-Harz, vorzugsweise einen Novolak, einsetzt. Es war völlig unerwartet, daß ein gleich günstiges Brandverhalten mit $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{3}$ der üblichen Phosphormenge erzielt wird, wenn der Phosphor zusammen mit Phenol-Aldehyd-Kondensaten verwendet wird.

10 Durch die Reduzierung des Phosphorgehaltes wird einerseits die Gefahr der PH_3 -Bildung weiter herabgesetzt und anderseits die Herstellung farbheller, flammfester Polyamidformmassen ermöglicht. Dem Fachmann ist bekannt, mit welchen Mengen weiterer Pigmente bestimmte Farbtöne eingestellt werden können.

15 Die starke synergistische Wirksamkeit der Phenol-Aldehyd-Harze als Brandschutzmittel zusammen mit rotem Phosphor ist besonders deshalb überraschend, weil diese Harze selbst leicht brennbare Substanzen darstellen, die erst durch Zusatz von Brandschutzmitteln brandwidrig eingestellt werden können.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher flammfeste, gegebenenfalls verstärkte und/oder gefüllte Polyamidformmassen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Flammenschutzmittelkombination

25 0,5 - 25, vorzugsweise 3 - 12 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, einer Mischung aus

- a) 55 - 95, vorzugsweise 60 - 80 Gew.-% Phenol-Aldehyd-Harzen und
- b) 5 - 45, vorzugsweise 20 - 40 Gew.-% rotem Phosphor mit einer mittleren Teilchengröße $< 200 \mu\text{m}$,
5 enthalten.

Besonders bevorzugt sind flammfeste Polyamidformmassen, die 10 - 40 Gew.-% vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, an Verstärkungs- und/oder Füllstoffen enthalten.

- 10 Phenol-Aldehyd-Harze im Sinne der Erfindung sind im Bereich von -30 bis $+350^{\circ}\text{C}$ erweichende, vorzugsweise in saurem Medium kondensierte Harze aus Phenolen und Formaldehyd und/oder Acetaldehyd.

- 15 Als phenolartige Verbindungen, aus denen die Harze hergestellt werden können, sind u. a. zu nennen:

- 20 Phenol, n- und iso-Alkylphenole mit bis zu 8 C-Atomen in den Seitenketten, Naphthole, Hydroxydiphenyle, Hydroxydiphenyläther, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane und/oder -cycloalkane mit jeweils bis zu 20 C-Atomen, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Hydroxybenzoesäuren.

Die Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze werden nach bekannten Methoden hergestellt, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, 4. Auflage, S. 273 f. beschrieben sind.

- 5 Das Molverhältnis Aldehyd zur phenolischen Verbindung liegt in der Regel im Bereich 0,3 - 1,2, vorzugsweise im Bereich 0,5 - 0,9. Vorzugsweise werden die durch saure Kondensationen erhaltenen Novolake verwendet.

- 10 Zur Erhöhung der Schmelzviskosität kann das Phenol-Aldehyd-Harz vernetzt werden, beispielsweise mit Borsäure, Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Estern der phosphorigen und Phosphorsäure, mehrwertigen Carbon-
15 säuren, mehrfunktionellen Isocyanaten, mehrfunktionellen Epoxiden oder PCl_3 . Bis zu 25 Gew.-% Vernetzungsmittel können dem Harz zugesetzt werden. Besonders wirksam ist die Vernetzung mit mehrfunktionellen Epoxiden, Phosphor-
säure und Borsäure. Vorzugsweise sollte das Phenol-Aldehyd-Harz eine Mindestschmelzviskosität von 200 Poise bei 200°C aufweisen.

- 20 Weiterhin kann die Überführung der Phenol-Aldehyd-Harze in Metallsalze von Vorteil sein, weil dadurch die Wirksamkeit der Brandschutzmittelkombinationen zumeist verbessert wird. Als Metalle zur Salzbildung kommen in Betracht: Alkali-, Erdalkalimetalle, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon,
25 Aluminium, Kupfer, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel. In den Harzen können eines oder mehrere der Metalle enthalten sein. Die Metallsalze können beispielsweise aus den Phenol-Aldehyd-Harzen und den Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Acetaten, Formiaten, Phosphaten, Boraten der Metalle hergestellt werden. Bis zu 15 Gew.-% dieser Metallverbindungen,
30 vorzugsweise der Oxide können den Harzen zugesetzt werden.

Die Phenol-Aldehyd-Harze können auch auf die Polyamid-Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen gepulvert werden, wenn beispielsweise das Vernetzungsgemisch (beispielsweise ein Diepoxid) mit dem Harz noch nicht vollständig reagiert hat und daher bei der Einarbeitung der Brandschutzmittel in die Polyamide noch mit dem Polyamid reagieren kann.

Als Polyamide für die erfindungsgemäßen Formmassen können eingesetzt werden: PA-6, PA-6,6, deren Gemische, Blockpolyamide und Copolymere aus ϵ -Caprolactam, Adipinsäure, Hexamethyldiamin, weiterhin PA-11 und PA-12 und Polyamide, die aus aliphatischen Diaminen und Adipinsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure aufgebaut sind.

Als aliphatische Diamine sind außer Hexametyldiamin 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-hexametyldiamin, Isophorondiamin, 1,3- und 1,4- Bis-aminocyclohexan, Bis-aminocyclohexyl-alkane und Xylyldiamine zu nennen.

Außerdem kommen Polyamide in Betracht, die aus den genannten aliphatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Diaminen wie z. B. m- und p-Phenylendiamin hergestellt werden, sowie Polyamidgemische und Copolyamide aus allen genannten Komponenten, soweit aliphatische und teilaliphatische Polyamide entstehen. Bevorzugte Polyamide sind aliphatische Polyamide, insbesondere PA-6 und PA-6,6.

Der mittlere Durchmesser der Phosphor-Teilchen in den Konzentraten ist $< 200 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 100 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 20 \mu\text{m}$. Als Phosphor für die erfindungsgemäße Brandschutzmittelmischung kommen alle handelsüblichen, farbigen allotropen Formen des roten Phosphors in Betracht.

Zur Herstellung der Flammenschutzmittelmischung bzw. eines Konzentrates kann der gepulverte rote Phosphor vorzugsweise

in das geschmolzene Harz eingerührt oder eingeknetet werden. Eine Verdünnung des Harzes mit Lösungsmitteln während der Herstellung der Konzentrate ist möglich, erfindungsgemäß jedoch nicht erforderlich. Als Apparaturen für die Herstellung der Konzentrate kommen Rührkessel, Knetter aber auch Extruder in Betracht.

Das Harz kann auch in Pulverform mit dem Phosphor gemischt und aus dem Gemisch, ggf. unter Wärmeeinwirkung, ein Granulat oder Pellets gepreßt werden.

Weiterhin kann das Harz auch in Gegenwart des Phosphors aus seinen Ausgangskomponenten kondensiert werden.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Brandschutzmittelkombinationen ist die Entwicklung von giftigen Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen besonders gering. Die Freisetzung solcher Phosphine läßt sich noch weiter zurückdrängen durch Zugabe kleiner Mengen MoS_2 , HgO , PbO_2 , CuO , ZnO .

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Brandschutzmittelmischungen bzw. -Konzentrate in die Polyamide kann, ggf. gemeinsam mit Pigmenten und sonstigen Zusätzen, in handelsüblichen Maschinen erfolgen. Bevorzugt sind Einwellen- und Doppelwellenextruder.

Pigmente zur Überdeckung der roten Eigenfarbe des Phosphors und zur Einstellung eines bestimmten Farbtons können entweder neben dem Phosphor in den erfindungsgemäßen Konzentraten enthalten sein oder gleichzeitig mit den erfindungsgemäßen Konzentraten in die Formmassen oder gesondert eingearbeitet werden.

Als Weißpigmente zur Überdeckung der roten Eigenfarbe des Phosphors sind bevorzugt zu nennen: TiO_2 , ZnS , BaSO_4 . Das 2 - 10-fache, bevorzugt das 3 - 5-fache der in den Formmassen enthaltenen Phosphormenge an Weißpigmenten wird verwendet. Dem Fachmann ist bekannt, mit welchen Mengen zusätzlicher Pigmente bestimmte Farbtöne eingestellt werden können.

Von Farbpigmenten, Farbstoffen, Verarbeitungshilfsmitteln und Stabilisatoren, die in den erfindungsgemäßen Formmassen in den üblichen Mengen enthalten sein können, sind u.a. die folgenden zu nennen: Ruß, Cadmiumsulfid, Phthalocyanine, Salze der Stearinsäure, Talkum, sterisch gehinderte Phenole. Als Verstärkungs- und Füllstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind u.a. die folgenden zu nennen: Glas-, Asbestfasern, Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Microvit, Kreide, Quarz. Fasern, insbesondere Glasfasern, sind als Verstärkungstoffe bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auf handelsüblichen Spritzgießmaschinen zu flammfesten Formteilen verarbeitet werden.

Beispiele

Die folgenden Harze wurden nach Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, 4. Auflage, Makromolekulare Stoffe II, S. 273 f. hergestellt:

- 5 A. Novolak aus Phenol und Formaldehyd, Erweichungsbereich 113 - 119°C, Seite 273.
- B. Novolak aus p-Phenyl-phenol und Formaldehyd, Erweichungsbereich 87 - 123°C, Seite 274.
- 10 C. Novolak aus p-Kresol und Formaldehyd nach der Vorschrift von Versuch B, statt 945 g p-Phenyl-phenol jedoch 600 g p-Kresol eingesetzt, Erweichungsbereich 78 - 112°C.
- D. Novolak aus Resorcin und Formaldehyd, Erweichungsbereich 98 - 121°C, Seite 274.
- 15 E. Novolak aus Phenol und Acetaldehyd, Erweichungsbereich 117 - 122°C, Seite 275.
- F. Resol aus Phenol und Formaldehyd, bei 20°C hochviskoses Harz, Seite 278.

20 Zur Herstellung der Mischung I-XIII wurden jeweils 33 Gew.-Teile roter Phosphor in 67 Gew.-Teile geschmolzenes Harz, zur Herstellung der Mischungen Ia-XIIIa wurden jeweils 20 Gew.-Teile roter Phosphor in 80 Gew.-Teilen geschmolzenes Harz eingerührt, das Harz dann gegebenenfalls vernetzt und/oder teilweise in ein Metallsalz übergeführt. -Die Herstellungsbedingungen der Mischungen I-XIII sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Herstellungsbedingungen der Mischungen Ia-XIIIa sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

25

Nach dem Ausgießen der fertiggestellten Konzentrate auf Bleche, erstarrten sie schnell zu geröden Produkten, die sich leicht auf Korndurchmesser von ca. 2 - 4 mm zerkleinern ließen.

Tabelle 1: Herstellung der Mischungen I-XIII

	Harz	Harztemp. °C bei Zumischg. von P _{rot}	weitere Zusätze, % von Summe Harz + P _{rot}	Harztemp. bei Zugabe der Zu- sätze, °C	Gemischtemp. bei Ausgießen, aus dem Herstellungsgefäß, °C	vergleichs- versuche
I	A	-	Diepoxid ^{*)} , 15	180	230	230 } 245 } 230 }
II	A	-	Triäthylphosphat, 3,5	150	250	
III	A	-	ZnO, 1,3	50	250	
IV	A	150	-	-	180	180 } 250 } 250 }
V	A	150	Diepoxid ^{*)} , 3/ZnCO ₃ , 0,5	180	250	
VI	A	150	Borsäure, 0,5	180	250	
VII	A	150	CaO, 0,6	50	250	250 } 250 } 230 }
VIII	B	165	FeCO ₃ , 2	180	250	
IX	C	140	Diepoxid ^{*)} , 3,5	170	230	
X	C	140	H ₃ PO ₄ , 0,3	150	235	235 } 250 } 240 }
XI	D	165	Diepoxid ^{*)} , 1,2	175	250	
XII	E	170	Diepoxid ^{*)} , 1,8	190	240	
XIII	F	150	Toluylendiisocyanat, 1,7	180	200	200

*) Diglycidyläther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A)

0000540

Tabelle 2: Herstellung der Mischungen Ia - XIIIa

	Harz	Harztemp. °C bei Zumischg. von P _{rot}	weitere Zusätze, % von Summe Harz + P _{rot}	Harztemp. bei Zugabe der Zu- sätze, °C	Gemischtemp. bei Aus- gießen aus dem Herstel- lungsgefäß, °C	Vergleichs- versuche
Ia	A	-	Diepoxid ^{*)} , 15	180	230)	
IIa	A	-	Triäthylphosphat, 3,5	150	245)	
IIIa	A	-	ZnO, 1,3	50	230)	
IVa	A	150	-	-	180	
Va	A	150	Diepoxid ^{*)} , 7 / ZnCO ₃ , 0,5	180	250	
VIa	A	150	Borsäure, 1,1	180	250	
VIIa	A	150	CaO, 1,3	50	250	
VIIIa	B	165	FeCO ₃ , 2	180	250	
IXa	C	140	Diepoxid ^{*)} , 3,5	170	230	
Xa	C	140	H ₃ PO ₄ , 0,5	150	235	
XIa	D	165	Diepoxid ^{*)} , 2,4	175	250	
XIIa	E	170	Diepoxid ^{*)} , 4	190	240	
XIIIa	F	150	Toluylendiisocyanat, 3	180	200	

*)

Diglycidyläther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A)

0000540

Beispiele 1 - 23

Die Einarbeitung der Mischungen I - XIII in Polyamid-6,6, das eine relative Lösungsviskosität, gemessen an einer 1%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C, von 3,03 aufwies, ggf. mit Zinkstearat und Milchstoffen, erfolgt in einem Einwellenextruder der Firma Reifenhäuser mit einem Schneckendurchmesser D von 30 mm und einer Schneckenlänge von 20 D. Die Zusammensetzungen, die Einarbeitungsbedingungen und das Brandverhalten der Mischungen sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

- 10 Zur Prüfung des Brandverhaltens der Formmassen nach UL, Subj. 94, werden ASTM - Prüfstäbe der Abmessungen ca. 1,5 . 12,5 . 127,5 und 3 . 12,5 . 127,5 mm gespritzt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der brandgeschützten Polyamid-6,6-Formmassen

Beispiel	zusatzfrei aus Gew.-%	weitere Zusätze Gew.-%	Masse- temp. °C	Gew.-% P _{rot} i.d. Formm.	Gew.-% Phenolh. i.d. Formm.	Brandverhalten nach UL, Subj. 94 Prüfstabdicke 1,5 mm	3 mm	Farbe
1 +)	-	-	-	-	-	V 2	V 2	farblos
2 +)	A/10	-	275	-	10	brennt ab	brennt ab	beige
3 +)	P _{rot} als Kon- zentrat in PA- 6,6 (einpolymer.)	-	275	2	-	brennt ab	brennt ab	rot
4 +)		-	275	6	-	brennt ab	brennt ab	rot
5 +)		-	275	2	1	brennt ab	brennt ab	rot
6 +)	P _{rot} unthält n. Beisp. 3 v. DAS 2 625 691/3 /9	-	275	6	3	V 1	V 1	rot
7 +)		-	275	-	10	brennt ab	brennt ab	beige
8 +)		-	275	-	10	brennt ab	brennt ab	beige
9 +)		-	275	-	10	brennt ab	brennt ab	beige
10		-	275	2	4	V 1	V 1	rot
11	V / 6	-	275	2	4	V 1	V 0	rot
12	V / 8	-	275	2,66	5,34	V 0	V 0	rot
13	V / 6	A/2	275	2	6	V 0	V 0	rot
14	VI / 6	-	275	2	4	V 1	V 0	rot
15	VII / 6	-	275	2	4	V 1	V 1	rot

- 15 -

0000540

Bezeichnung	zusammensetzung	Brandschutzpolymer	Verfahren	Farbe
1	...	...	...	...
2	...	...	...	...
3	...	...	...	...
4	...	...	...	...
5	...	...	...	...
6	...	...	...	...
7	...	...	...	...
8	...	...	...	...
9	...	...	...	...
10	...	...	...	...
11	...	...	...	...
12	...	...	...	...
13	...	...	...	...
14	...	...	...	...
15	...	...	...	...
16	...	...	...	...
17	...	...	...	...
18	...	...	...	...
19	...	...	...	...
20	...	...	...	...
21	...	...	...	...

7) Vergleichsbeispiele

Beispiele 22 - 25

Wie in den vorausstehenden Beispielen angegeben, wurden verschiedene Polyamide mit dem Konzentrat V flammfest ausgerüstet. Die Zusammensetzung der Mischungen und die
5 Ergebnisse des Brandtests sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der brandgeschützten Polyamid-Formmassen

Bei- spiel	Polyamid-Kompon./ Gew.-% i.d. Formm.	Konzentrat aus Vers.Nr. Gew.-% i.d. Formm.	Weitere Zusätze/ Gew.-%	Masse- temp. °C	Gew.-% Prot i.d. Formm.	Gew.-% Phenol- harz i. d. Formm.	Brandverhalten n. UL, Subj. 94 Prüfstabdicke 3 mm	Farbe
22	PA-6, $\eta_{rel} = 3,07$ / 92	V/8	-	260	2,66	5,34	V 1	rot
23	PA-6,6 $\eta_{rel} = 3,96$ / 88	V/6	TiO ₂ /6	285	2	4	V 0	hellrosa
24	PA aus Isophthal- säure + Hexamethyl- endiamin, $\eta_{rel} = 2,64$ / 92	V/8	-	265	2,66	5,34	V 0	rot
25	Genisch aus je 50 % PA-6, $\eta_{rel} = 3,07$ u. PA-6,6 $\eta_{rel} = 3,03$ / 86	V/8	TiO ₂ /6	275	2,66	5,34	V 1	hellrosa

Die Einarbeitung der Mischungen Ia-XIIIa in Polyamid-6,6, das mit 35 Gew.-% Glasfasern verstärkt ist und eine relative Viskosität, gemessen an einer 1 %igen Lösungen in m-Kresol bei 25°C, von 3,07 aufweist, gegebenenfalls gemeinsam mit Füllstoffen, Pigmenten und Hilfsstoffen, erfolgte in einem Einwellenextruder der Firma Reifenhäuser mit einem Schnecken-durchmesser D von 30 mm und einer Schneckenlänge von 20 D. Die Zusammensetzungen, die Einarbeitungsbedingungen und das Brandverhalten der Mischungen sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Zur Prüfung des Brandverhaltens der Formmassen nach UL, Subj. 94, wurden ASTM-Prüfstäbe der Abmessungen ca. 1,5 . 12,5 . 127,5 und 3 . 12,5 . 127,5 mm gespritzt.

Tabelle 5. Zusammensetzung der brandgeschützten Polyamid-Formate 2500

Beispiel	Konzentrat aus Gew.-Tle.	weitere Zusätze Gew.-Tle.	Masse- temp. °C	Gew. % P _{tot} i.d. Form.	Brandverhalten nach UL 94 Prüfdrucke 1,5 cm 3 mm	Farbe der Prüfstäbe
26	A / 15	-	285	-	brennt ab	beige
27	Vergleichs- beispiele Ia / 15	-	285	-	brennt ab	beige
28	IIa / 15	-	285	-	brennt ab	beige
29	IIIa / 15	-	285	-	brennt ab	beige
30	IVa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,27	V 1	hellrot
31	IVa / 10	TiO ₂ / 5	285	1,9	brennt ab	hellrot
32	Va / 12	TiO ₂ / 6	285	2,1	V 0	hellrot
33	VIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,25	V 1	hellrot
34	VIIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,23	V 1	hellrot
35	VIIIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,21	V 0	hellrot
36	IXa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,19	V 1	hellrot
37	Xa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,24	V 1	hellrot
38	XIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,21	V 1	hellrot
39	XIIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,18	V 0	hellrot
40	XIIIa / 12	TiO ₂ / 6	285	2,2	V 1	hellrot
41	Va / 14	ZnS / 12	290	2,28	V 0	hellrot

0000540

Beispiele 42 - 46

Wie in den voranstehenden Beispielen angegeben, werden verschiedene Polyamide mit dem Konzentrat Va flammfest ausgerüstet. Die Zusammensetzung der Polyamide und die Ergebnisse des Brandtests sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Nr.	Vers.-Komponente i.d. Formm.	Konzentrat aus Vers./Gew.-Tle. Nr.	weitere Zusätze Gew.-Tle.	Masse-temp. °C	Gew.-& P _{rot} i.d. Formm.	Verhalten nach 10, Subj. 20 Prüfstabdicke 1,5 mm 3 mm	Farbe der Prüfstäbe
42	PA-6,6, / 50 η_{rel} 3,03	V a / 12	Wollastonit / 30	285	2,23	V O V O	rot
43	PA aus Isophthalsäure u. Hexamethylendiamin, η_{rel} 2,64 / 63	V a / 12	Asbestmehl / 25	280	2,23	V O V O	rot
44	PA-6 mit 35 Gew.-% Glasfasern, η_{rel} 2,98 / 86	V a / 14	TiO ₂ / 6	270	2,45	V 1 V O	hellrot
45	Gemisch aus je 50 Gew.-% der PA (glasfaserverstärkt) von Ver.-Nr. 1 + 19 / 86	V a / 14	TiO ₂ / 6	280	2,45	V O V O	hellrot
46	PA-66, mit 35 Gew.-% Glasfasern 95 wie bei Versuch Nr. 1	-	P _{rot} / 5	275	5	brennt ab V 1	rot

0000540

- 22 -

Patentansprüche

- 5 1. Flammfeste, gegebenenfalls verstärkte und/oder gefüllte Polyamidformmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flamschutzmittel 0,5 - 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, einer Mischung aus
- a) 55 - 95 Gew.-% Phenol-Aldehyd-Kondensationsharzen und
- b) 5 - 45 Gew.-% rotem Phosphor mit einer mittleren Teilchengröße $< 200 \mu\text{m}$ enthalten.
- 10 2. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 - 12 Gew.-% der Flamschutzmittelkombination enthalten.
- 15 3. Polyamidformmassen gemäß Ansprüchen 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus 60-80 Gew.-% der Komponente a) und 20-40 Gew.-% der Komponente b) besteht.
4. Polyamidformmassen gemäß den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 - 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, Verstärkungs- und/oder Füllstoffe enthalten.
- 20 5. Polyamidformmassen gemäß den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phenol-Aldehydharze Novolake enthalten.

6. Polyamidformmassen nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze bis zu 25 Gew.-% Vernetzungsmittel enthalten.
- 5 7. Polyamidformmassen nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß den Phenol-Aldehyd-Kondensationsharzen bis zu 15 Gew.-% Metallverbindungen zugesetzt werden.
- 10 8. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verstärkungsstoffe Glasfasern enthalten.
9. Helle Polyamidformmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 0,2-10fache der Phosphormenge an Weißpigmenten enthalten.

0000540



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0434

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	<u>DE - B - 2 625 673</u> (RHONE-POULENC) * Patentansprüche; Beispielen *	1-5	C 08 L 77/00 C 08 K 9/10
DX	<u>DE - B - 2 625 691</u> (RHONE-POULENC) * Patentansprüche; Spalte 2, Zeilen 5 bis 54; Spalte 3, Zeilen 38 bis 44 *	1-5	
X	<u>FR - A - 2 332 306</u> (BASF) * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 25-36 *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
X	<u>FR - A - 2 274 655</u> (BASF) * Patentansprüche 1-3,10; Seite 3, Zeilen 22-30; Seite 5, Zeile 18 bis Seite 6, Zeile 15 *	1-5	C 08 L 77/00 C 08 K 9/10
P	<u>FR - A - 2 367 100</u> (RHONE-POULENC) * Beispielen; Patentansprüche *	1-5	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27-10-1978	LEROY	