



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 06 616 T2** 2004.04.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 947 547 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 06 616.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 100 236.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/523**

C08L 55/02, C08K 5/41

(30) Unionspriorität:

8883198 01.04.1998 JP

16222998 10.06.1998 JP

(73) Patentinhaber:

Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Schieber und Kollegen, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

Otsuki, Katsuichi, Handa-shi, Aichi 475-0833, JP

(54) Bezeichnung: **Flammhemmende Kunstharz-Zusammensetzung**

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**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige flammhemmende Harz-Zusammensetzung, und sie betrifft insbesondere eine flammhemmende ABS-Harz-Zusammensetzung, welche kein korrosives oder giftiges Gas durch Zersetzung der Harz-Zusammensetzung zur Zeit des Formens oder Verbrennens erzeugt, und welche eine gute Verarbeitungseigenschaft besitzt, um einen Formartikel mit einem hohen Flammverzögerungsvermögen, guten mechanischen Eigenschaften und einer Beständigkeit gegen Hydrolyse zu produzieren.

2. Beschreibung des verwandten Fachgebiets

[0002] Thermoplastische Harze haben hervorragende Eigenschaften insofern, als dass sie zu relativ geringen Kosten hergestellt werden können und sie leicht geformt werden können, so dass sie in jedem Bereich der Industrie verwendet werden. Besonders ABS-Harze haben hervorragende mechanische Eigenschaften, Temperaturbeständigkeit, Verarbeitungseigenschaft und dergleichen, so dass ABS-Harze weit verbreitet für elektrische und elektronische Komponenten, Automobilkomponenten oder dergleichen verwendet werden. Jedoch sind die thermoplastischen Harze allgemein entflammbar, und für ihre Verwendung ist es notwendig, die Harze flammhemmend zu machen, indem ein Flammhemmer oder ein flammverzögerndes Hilfsmittel zu den thermoplastischen Harzen hinzugegeben wird. In den letzten Jahren sind hervorragendere Eigenschaften (Flammverzögerungsvermögen, mechanische Eigenschaften, Temperaturbeständigkeit, elektrisches Isoliervermögen und dergleichen) gesucht worden in Übereinstimmung mit der Diversifizierung des Gebrauchs oder der Zunahme des Skala der thermoplastischen Harze.

[0003] Um thermoplastischen Harzen Flammverzögerungsvermögen zu verleihen, ist ein Verfahren der Zugabe eines Halogen-artigen Flammhemmers bei der Zubereitung von Harz-Zusammensetzungen übernommen worden. Jedoch können diese Halogen-artigen Flammhemmer, während sie den Harzen ein Flammverzögerungsvermögen verleihen, möglicherweise durch thermische Zersetzung zur Zeit des Formens einen Halogenwasserstoff erzeugen, um ein Metallteil in einer Gussform, einer Gussform-Maschine, einem peripheren Apparat, einer elektrischen und elektronischen Komponente und dergleichen zu korrodieren. Ein Verfahren zum Sammeln eines solchen korrosiven Gases kann in Betracht gezogen werden. Jedoch erfordert es eine besondere Ausrüstung. Außerdem wird zur Zeit des Verbrennens viel Rauch erzeugt, und da der Halogenwasserstoff giftig ist, verschlechtert er nicht nur eine Arbeitsumgebung, sondern produziert auch ungünstige Auswirkungen auf menschliche Wesen zur Zeit des Verbrennens, wie zum Beispiel bei einem Feuer. Deshalb werden in den letzten Jahren in vielen Fällen Nicht-Halogen-artige Flammhemmer verwendet.

[0004] Als die Nicht-Halogen-artigen Flammhemmer werden anorganische Metallverbindungen wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciumhydroxid oder basisches Magnesiumcarbonat verwendet. Besonders Magnesiumhydroxid hat eine hohe Temperatur der Zersetzung begleitet von Dehydrierung und ist vorzüglich in der Verhinderung der Erzeugung von Rauch zur Zeit des Verbrennens, so dass Magnesiumhydroxid für praktische Anwendungen weit verbreitet verwendet wird. Um jedoch eine ausreichende flammhemmende Wirkung zu produzieren, muss Magnesiumhydroxid in einer großen Menge zugesetzt werden, und es setzt die inhärenten Eigenschaften der Harze beträchtlich herab, besonders die mechanischen Eigenschaften.

[0005] Als die anderen Nicht-Halogen-artigen Flammhemmer als anorganische Metallverbindungen werden organische Phosphorverbindungen weit verbreitet verwendet. Repräsentative organische Phosphorverbindungen schließen Phosphate mit niedrigem Molekulargewicht ein, wie Trimethylphosphat und Triphenylphosphat.

[0006] Die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung Nr. SHO 61(1986)-291644 offenbart, dass ABS-Harzen Flammverzögerungsvermögen verliehen werden kann, und zwar durch Zugabe eines Resolartigen Phenolharzes und von rotem Phosphor zu den Harzen.

[0007] Außerdem offenbaren die japanischen ungeprüften Patentveröffentlichungen Nr. HEI 6(1994)-248160 und Nr. HEI 7(1995)-48491 ein Verfahren zur Verleihung von Flammverzögerungsvermögen an ABS-Harze ohne Senken der Schlagfestigkeit der Harze, indem ein Phenolharz und eine organische Phosphorverbindung zu dem Harz hinzugegeben wird.

[0008] Jedoch haben die Harz-Zusammensetzungen, die in diesen Veröffentlichungen offenbart werden, Probleme hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit, auch wenn sie vorzüglich bei Flammverzögerungsvermögen und mechanischen Eigenschaften sind. Es ist besonders schwierig, sie für Zwecke zu verwenden, welche strenge Spezifikationen bei der Temperaturbeständigkeit benötigen (zum Beispiel Komponenten, die in örtlich erhitzten Teilen wie einem Motorteil eines Automobils oder einer Wärmeübertragungswalze einer Kopiermaschine verwendet werden).

[0009] Da die organischen Phosphorverbindungen den Harzen nicht nur Flammverzögerungsvermögen verleihen, sondern auch Plastizität, hat es des weiteren ein Problem damit gegeben, dass Wärmeverformungstemperatur oder Erweichungstemperatur der Harze beträchtlich abnehmen. Es ist bekannt auf dem Fachgebiet, dass die elektrische Eigenschaft und das Flammverzögerungsvermögen von flammhemmenden ABS-Harz-Zusammensetzungen verschlechtert werden durch Wasserabsorption, wenn die Harz-Zusammensetzungen unter rauen Bedingungen bei einer hohen Temperatur und hohen Feuchtigkeit verwendet werden, zum Beispiel in verschiedenen elektrischen und elektronischen Komponenten wie einem Fernsehgerät oder einem Personalcomputer, oder in Automobilkomponenten.

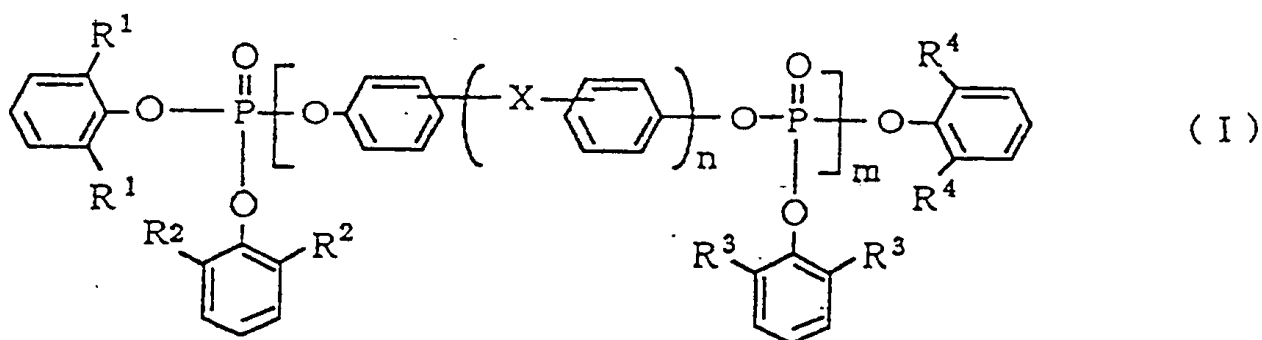
[0010] EP 538950 offenbart ebenfalls eine Polymer-Zusammensetzung, die Phosphorverbindungen umfasst wie Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welches eine flüssige Verbindung ist. Obwohl sie ein hervorragendes Flammverzögerungsvermögen erhält, enthält sie keine Lehre über ihre mechanischen und thermischen Eigenschaften.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung ist gemacht worden in Anbetracht dieser Umstände. Die vorliegenden Erfinder haben eine eifrige Forschung betrieben, um die oben genannten Probleme zu lösen und fanden heraus, dass eine Harz-Zusammensetzung, die ein hohes Flammverzögerungsvermögen, hervorragende mechanische Eigenschaften, Temperaturbeständigkeit und Hydrolysebeständigkeit in einem gutem Gleichgewicht besitzt, hergestellt werden kann, indem ein spezielles aromatisches Phosphat und Novolak-artiges Phenolharz zu einem ABS-Harz hinzugegeben wird, womit die vorliegende Erfindung fertiggestellt ist.

[0012] Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, eine flammhemmende ABS-Harz-Zusammensetzung bereitzustellen, die kein Halogenatom enthält und die kein korrosives oder giftiges Gas zur Zeit des Formens oder Verbrennens erzeugt, welche ein hohes Flammverzögerungsvermögen und gute mechanische Eigenschaften bei geringer Flüchtigkeit besitzt, und eine hervorragende Beständigkeit gegen Hydrolyse besitzt ohne Herabsetzung der elektrischen Eigenschaften durch Wasserabsorption oder Blasenbildung.

[0013] Entsprechend stellt die vorliegende Erfindung eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung bereit, die folgendes enthält: (A) ein ABS-Harz; (B) ein aromatisches Phosphat mit einem Schmelzpunkt von 80°C oder mehr und das durch die folgende allgemeine Formel (I) dargestellt ist:



worin R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ausschließlich dem Fall, worin R¹ bis R⁴ alle Wasserstoffatome sind; X ist eine Bindung, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -S-, -SO₂-, -O-, -CO oder -N=N-; n ist eine ganze Zahl von 0 oder 1; und m ist eine ganze Zahl von 0 bis 5; und (C) ein Novolak-artiges Phenolharz.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0014] Das "ABS-Harz(e)" der Komponente (A), das in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, stellt ein Harz dar, das aus drei Arten von Monomeren, d. h. Acrylnitril, Butadien und Styrol, als Hauptmaterialien gebildet wird. Jedoch kann eine gewünschte Stelle der oben genannten Monomere substituiert sein mit einer speziellen Gruppe zur Verbesserung der Eigenschaft des herzustellenden Harzes.

[0015] Die ABS-Harze können speziell folgendes sein: 1) ein Harz, das durch Pfropfcopolymerisation einer aromatischen Vinylverbindung (wie Styrol) und eines Vinylmonomers (wie Acrylnitril), das mit der aromatischen Vinylverbindung copolymerisierbar ist, an ein gummiartiges Polymer (wie Polybutadien oder Styrol-Butadien-Copolymergummi) erhalten wird, oder 2) eine Polymermischung, die erhalten wird durch Mischen eines Vinylcopolymers (wie Styrol-Acrylonitril-Copolymer) gebildet aus einer aromatischen Vinylverbindung und einem Vinylmonomer, das mit der aromatischen Vinylverbindung copolymerisierbar ist, mit einem gummiartigen Polymer (wie Acrylnitril-Butadien-Copolymergummi). Unter diesen zwei wird das letztgenannte Harz bevorzugt. Das Mischungsverhältnis des Vinylcopolymers und des gummiartigen Polymers in der Polymermischung ist

normalerweise 30 bis 40 : 60 bis 70 (Gew-%).

[0016] Die aromatische Vinylverbindung in der Zusammensetzung (A) kann zum Beispiel Styrol, α -Methylstyrol oder Paramethylstyrol sein. Darunter ist Styrol besonders bevorzugt.

[0017] Das Vinylmonomer, das mit der aromatischen Vinylverbindung copolymerisierbar ist, kann Alkyl(meth)acrylat sein wie Methylacrylat, Ethylacrylat oder Methylmethacrylat; (Meth)acrylsäure wie Acrylsäure oder Methacrylsäure; Vinylcyanidmonomer wie Acrylnitril oder Methacrylnitril; α,β -ungesättigte Carbonsäure wie Maleinanhydrid; Maleimidmonomer wie N-Phenylmaleimid, N-(Methylphenyl)maleimid, N-Cyclohexylmaleimid oder N-Methylmaleimid; oder Glycidylmonomer wie Glycidyl(meth)acrylat. Unter den oben genannten Vinylmonomeren sind Alkyl(meth)acrylat, Vinylcyanidmonomer (besonders Acrylnitril) und Maleimidmonomer (besonders N-Phenylmaleimid) vorzuziehen.

[0018] Das gummiartige Polymer ist nicht besonders beschränkt, solange es eine Glasumwandlungstemperatur von 0°C oder weniger hat. Ausdrücklich kann das gummiartige Polymer ein Dien-artiger Gummi sein wie Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymergummi oder Acrylnitril-Butadien-Copolymergummi; Acrylgummi wie Polybutylacrylat; Blockcopolymer wie Polyisopren, Polychloropren, Ethylen-Propylen-Gummi, Ethylen-Propylen-Dienterpolymergummi, Styrol-Butadien-Blockcopolymergummi oder Styrol-Isopren-Blockcopolymergummi; oder eine hydrierte Verbindung davon. Hier verweist das gummiartige Polymer auf ein Polymer mit einer Gummielastizität.

[0019] Unter den oben genannten gummiartigen Copolymeren sind Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymergummi und Acrylnitril-Butadien-Copolymergummi besonders bevorzugt.

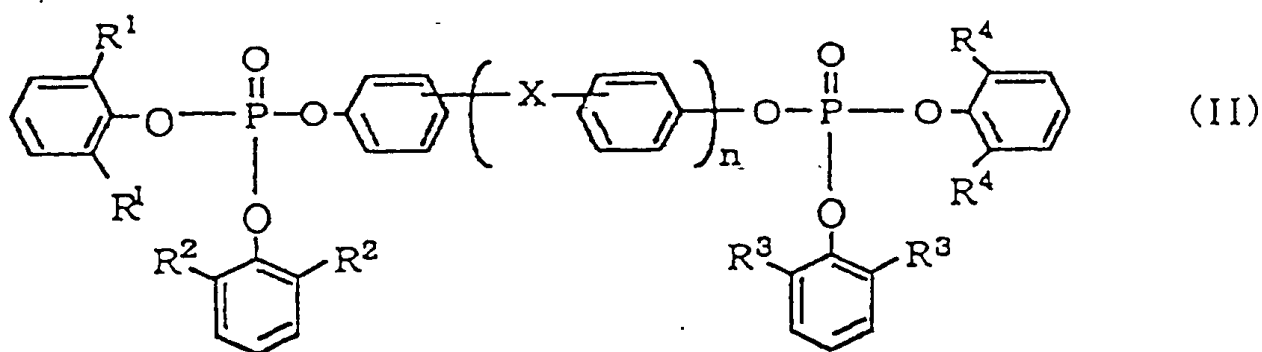
[0020] Das Verhältnis der aromatischen Vinylverbindung und des Vinylmonomers, das mit der aromatischen Vinylverbindung copolymerisierbar ist an das gummiartige Polymer in dem Pfropfpolymer, kann 5 bis 70 : 95 zu 30 (Gew-%) sein, vorzugsweise 10 bis 50 : 50 bis 90 (Gew-%). Falls die Menge der aromatischen Vinylverbindung und des Vinylmonomers, das mit der aromatischen Vinylverbindung polymerisierbar ist, kleiner als 5 Gew-% ist, aggregiert das gummiartige Polymer (die Kompatibilität des gummiartigen Polymers mit dem Matrixharz nimmt ab), und der Oberflächenglanz des Harzes nimmt ab, so dass das nicht vorzuziehen ist. Falls die Menge der aromatischen Vinylverbindung und des Vinylmonomers, das mit der aromatischen Vinylverbindung polymerisierbar ist, 70 Gew-% übersteigt, werden nachteilige Auswirkungen auf die Formbarkeit der Harz-Zusammensetzung produziert, so dass das nicht vorzuziehen ist. Das gummiartige Polymer ist vorzugsweise enthalten in einem Bereich von 50 bis 90 Gew-% in Hinblick auf das Gleichgewicht zwischen der Schlagfestigkeit des Formartikels, der aus der Harz-Zusammensetzung erhalten wird, und des Verarbeitungsfließvermögens.

[0021] Das ABS-Harz der Komponente (A) kann ein anderes Harz enthalten wie Polyacrylat, Polybutadien, Polystyrol, Polyphenylenether, Polyphenylensulfid, Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyamid, Polyimid oder Polyvinylchlorid in einer Menge, die die physikalischen Eigenschaften der Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nicht verschlechtert. Unter diesen Harzen kann Polyphenylenether die Schlagfestigkeit der Harz-Zusammensetzung, die erhalten werden soll, verbessern.

[0022] Die Komponente (B), die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, ist ein aromatisches Phosphat der allgemeinen Formel (I), welches eine spezielle Endstruktur und einen Schmelzpunkt von 80°C oder mehr besitzt. Hier bedeutet die spezielle Endstruktur, dass die Verbindung mindestens einen 2,6-Dialkylphenolrest hat. Die Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen für die Substituenten R¹ bis R⁴ in der allgemeinen Formel (I) kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl sein.

[0023] Das aromatische Phosphat der Komponente (B) kann ein einzelnes Phosphat der oben genannten aromatischen Phosphate sein oder eine Mischung von zwei oder mehr Arten dieser Phosphate.

[0024] Unter den aromatischen Phosphaten der allgemeinen Formel (I) sind aromatische Phosphate bevorzugt mit einer speziellen Bindungsstruktur und einer speziellen Endstruktur, und die durch die folgende allgemeine Formel (II) dargestellt werden:

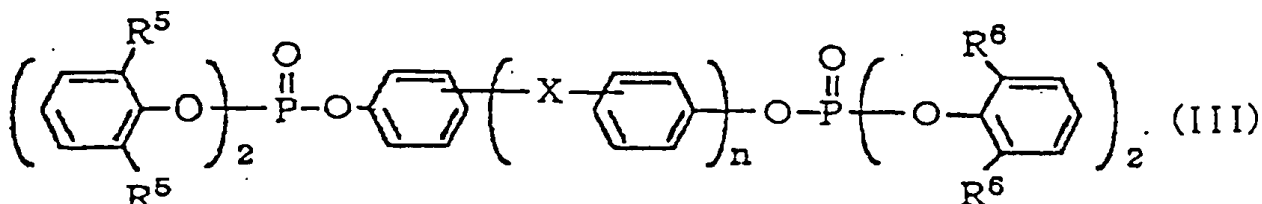


worin R¹ bis R⁴, X und n die gleiche Bedeutung haben wie definiert in der allgemeinen Formel (I). Hier verweist die spezielle Bindungsstruktur auf einen bifunktionellen Phenolrest.

[0025] Als das bifunktionelle Phenol sind Resorcin, Hydrochinon, 4,4-Biphenol, Bisphenol A, Bisphenol F und Bisphenol S bevorzugt. Als das 2,6-Dialkylphenol ist 2,6-Dimethylphenol bevorzugt. Der Schmelzpunkt des aromatischen Phosphats ist am besten 95°C oder mehr in Hinblick auf die Temperaturbeständigkeit des zu erhaltenden Harzes.

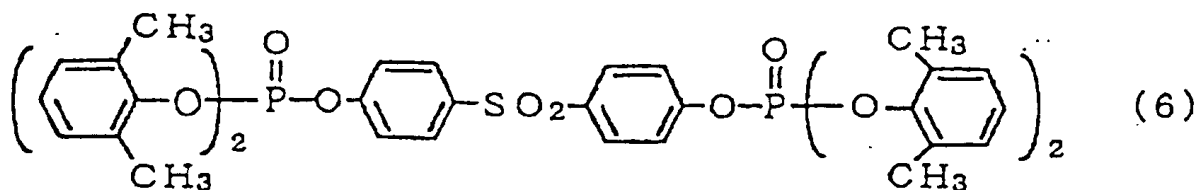
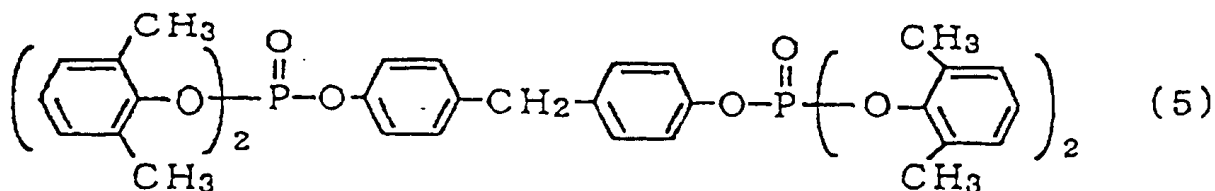
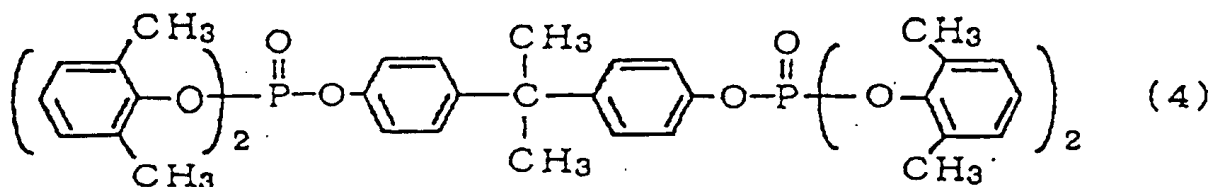
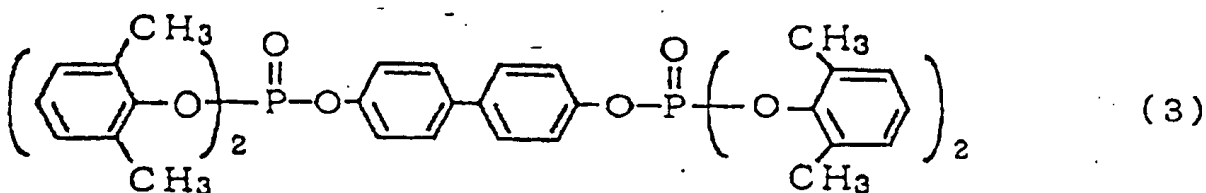
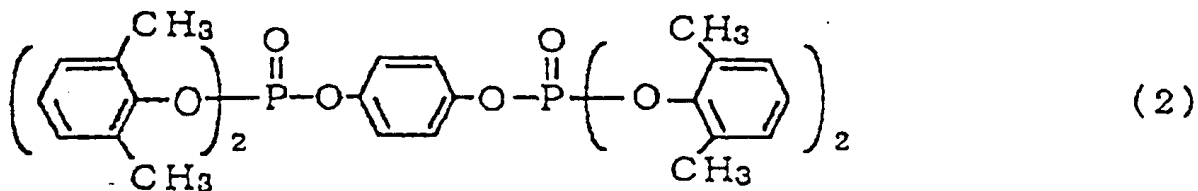
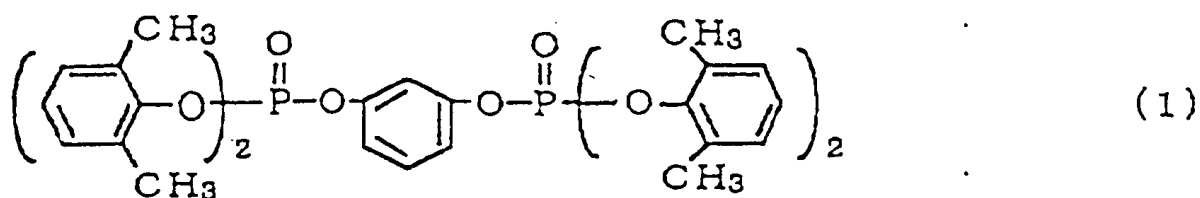
[0026] Das aromatische Phosphat der allgemeinen Formel (II) kann hergestellt werden, indem das oben erwähnte bifunktionelle Phenol und 2,6-Dialkylphenol reagieren gelassen werden gemäß dem Verfahren, das zum Beispiel in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung Nr. HEI 5(1993)-1079 offenbart ist.

[0027] Unter den aromatischen Phosphaten der allgemeinen Formel (II) sind aromatische Phosphate mit der folgenden allgemeinen Formel (III) bevorzugt:



worin R⁵ und R⁶ – gleich oder verschieden – eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, und X und n haben die gleiche Bedeutung wie definiert in der allgemeinen Formel (I). Hier können die Substituenten R⁵ und R⁶ in der allgemeinen Formel (III) zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl sein. Unter diesen ist Methyl besonders vorzuziehen.

[0028] Beispiele für die aromatischen Phosphate der allgemeinen Formel (I) schließen Verbindungen ein mit den folgenden Formeln (1) bis (6), worunter die Verbindung mit der Formel (1) besonders bevorzugt ist.



[0029] Es genügt, dass das Novolak-artige Phenolharz der Komponente (C), das in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, ein Harz ist, das einen Schmelzkoks zur Zeit des Verbrennens erzeugt, und es kann hergestellt werden durch Kondensationsreaktion einer Phenolverbindung und einer Aldehydverbindung. Ausdrücklich kann das Novolak-artige Phenolharz zum Beispiel Phenol-Formaldehyd-Novolakharz, Cresol-Formaldehyd-Novolakharz, Xylenol-Formaldehyd-Novolakharz, tert-Butylphenol-Formaldehyd-Novolakharz, p-Octylphenol-Formaldehyd-Novolakharz, Nonylphenol-Formaldehyd-Novolakharz, Resorcinol-Formaldehyd-Novolakharz, Bisphenol A-Formaldehyd-Novolakharz, p-Cyanophenol-Formaldehyd-Novolakharz, oder eine Mischung von zwei oder mehrerer dieser Harze sein. Unter diesen ist das Phenol-Formaldehyd-Novolakharz vorzuziehen. Außerdem ist das Molekulargewicht des Novolak-artigen Phenolharzes vorzugsweise 300 bis 10.000.

[0030] Das Mischungsverhältnis der Komponenten (A), (B) und (C) in der flammhemmenden Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise 100 : 3 bis 30 : 3 bis 30 (Gewichtsteile).

[0031] Falls die Mischungsmenge des aromatischen Phosphats der Komponente (B) kleiner als 3 Gewichts-

teile ist, kann kein ausreichendes Flammverzögerungsvermögen erhalten werden, so dass das nicht vorzuziehen ist. Falls die Mischungsmenge des aromatischen Phosphats mehr als 30 Gewichtsteile ist, werden die mechanischen Eigenschaften des Formartikels, der erhalten werden soll, herabgesetzt werden und der Formartikel wird eine geringe Anwendbarkeit aufweisen, so dass das nicht bevorzugt ist. Die Mischungsmenge ist besser 5 bis 20, am besten 10 bis 15 Gewichtsteile.

[0032] Falls die Mischungsmenge des Phenol-artigen Novolakharzes der Komponente (C) kleiner als 3 Gewichtsteile ist, kann kein ausreichendes Flammverzögerungsvermögen erhalten werden, so dass das nicht vorzuziehen ist. Falls die Mischungsmenge des Phenolartigen Novolakharzes größer als 30 Gewichtsteile ist, werden die mechanischen Eigenschaften des Formartikels, der erhalten werden soll, herabgesetzt werden und der Formartikel wird eine geringe Anwendbarkeit aufweisen, so dass das nicht bevorzugt ist. Die Mischungsmenge ist besser 5 bis 20 Gewichtsteile, am besten 5 bis 10 Gewichtsteile.

[0033] Die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann wahlweise ein oder mehrere verschiedene Additive enthalten, wie andere Flammhemmer, Antioxidationsmittel, Füllstoffe, antistatische Mittel, Verstärkungsmittel, Stabilisatoren, Gleitmittel, farbgebende Stoffe und Weichmacher in Mengen, die die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung gemäß der Anforderungen nicht verschlechtern.

[0034] Beispiele für die anderen Flammhemmer schließen Nicht-Halogen-artige Phosphatverbindungen und anorganische Metallverbindungen ein.

[0035] Beispiele für die Nicht-Halogen-artigen Phosphatverbindungen schließen Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Trixylylphosphat, Trimethylphosphat, Tributylphosphat und Kondensationsverbindungen davon ein (zum Beispiel CR-741, CR-747 und CR-733S, hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd. in Japan). Beispiele für die anorganischen Metallverbindungen schließen Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Antimontrioxid ein. Unter den oben genannten Flammhemmern sind anorganische Metallverbindungen wie Magnesiumhydroxid und Antimontrioxid bevorzugt, da diese anorganischen Metallverbindungen die Temperaturbeständigkeit verbessern können, wenn sie in Kombination mit dem aromatischen Phosphat der Komponente (B) der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0036] Beispiele für die Antioxidationsmittel schließen Hydrochinon-artige Verbindungen, Phosphor-artige Verbindungen, Phenolartige Verbindungen, Amin-artige Verbindungen und Schwefelartige Verbindungen ein. Unter diesen sind die Hydrochinonartigen Verbindungen und die Phosphor-artigen Verbindungen bevorzugt, da sie der flammhemmenden Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine hervorragende Fogging-Eigenschaft verleihen können. Hier kann eines der oben genannten Antioxidationsmittel allein verwendet werden, oder alternativ dazu können eine oder mehrere Arten der oben genannten Antioxidationsmittel in Kombination verwendet werden.

[0037] Beispiele für die Hydrochinon-artigen Verbindungen schließen Hydrochinon, 2,5-di-tert-Butylhydrochinon, 2,5-di-tert-Amylhydrochinon und Octylhydrochinon ein. Darunter ist 2,5-ditert-Amylhydrochinon besonders bevorzugt, da es die Temperaturbeständigkeit der flammhemmenden Harz-Zusammensetzung verbessern kann.

[0038] Beispiele für die Phosphor-artigen Verbindungen schließen dreiwertige organische Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Diphenylisodecylphosphit, bis (2,4-di-tert-Butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit und Tetrakis (2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4-diphenylenphosphonit ein.

[0039] Beispiele für die Füllstoffe schließen anorganische Füllstoffe wie Glimmer, Talk und Aluminiumoxid, und organische Füllstoffe wie Holzpulver ein. Beispiele für antistatische Mittel schließen kationische antistatische Mittel und nichtionische antistatische Mittel ein.

[0040] Beispiele für die Verstärkungsmittel schließen Glaserfaser, Metallfaser und Whiskerkristalle ein. Beispiele für die Stabilisatoren schließen UV-Lichtabsorber und Lichtstabilisatoren wie Benzophenon-artige Verbindungen, Salicylat-artige Verbindungen, Benzotriazol-artige Verbindungen und Acrylnitril-artige Verbindungen ein.

[0041] Weiter schließen Beispiele für die Gleitmittel Fettsäureartige Verbindungen und hochschmelzende Wachs-artige Verbindungen ein; und die Beispiele für farbgebende Mittel schließen Pigmente wie Titanoxid und Phthalocyanin-artige Verbindungen ein.

[0042] Die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Mischen und Schmelzkneten der Komponenten (A), (B), (C) und wahlweise der oben genannten verschiedenen Additive nach einem bekannten Verfahren. Der Misch- und Schmelzknetvorgang kann durchgeführt werden unter Verwendung eines allgemein eingesetzten Apparates, z. B. eines Einschneckenextruders, Doppelschneckenextruders wie ein entlüfteter Doppelschneckenextruder, Henschel-Mischers, Banbury-Mischers, Knetmischers oder einer Walze allein, oder unter Verwendung von zwei oder mehr davon in Kombination. Durch Formen der resultierenden flammhemmenden Harz-Zusammensetzung unter Verwendung eines bekannten Verfahrens kann ein Formartikel mit einer gewünschten Form, zum Beispiel ein Tafel-artiger, Plattenartiger oder Folien-artiger Formartikel, hergestellt werden.

[0043] Weil die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung das aromatische Phosphat der, Komponente (B) und das Novolak-artige Phenolharz der Komponente (C) in Kombination als

eine wirksame flammhemmende Komponente verwendet, scheint es, dass eine hervorragende flammhemmende Wirkung hergestellt werden kann durch eine synergetische Wirkung dieser Komponenten.

[0044] Es ist nämlich bekannt in dem Fachgebiet, dass das Novolak-artige Phenolharz einem Harz Flammverzögerungsvermögen verleiht, indem es als eine Schwelkoks-erzeugende Komponente wirkt. Deshalb scheint es, dass die Menge an zu verwendendem aromatischen Phosphat verringert werden kann, indem dieses Phenolharz verwendet wird, und eine Harz-Zusammensetzung mit einem hervorragenden Flammverzögerungsvermögen hergestellt werden kann, ohne dass die inhärenten mechanischen Eigenschaften des Harzes herabgesetzt werden.

BEISPIELE

[0045] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung ausdrücklich erklärt anhand der folgenden Beispiele, welche nicht beabsichtigt sind, den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung zu begrenzen.

[0046] Die Komponenten, die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen verwendet werden, werden nachfolgend mit ihren Abkürzungen aufgezeigt.

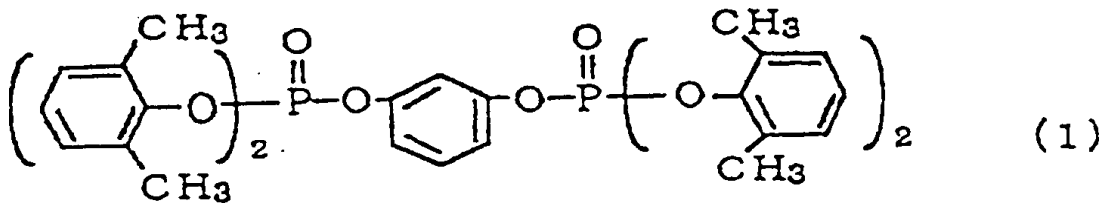
[0047] Komponente (A)

(a-1) ABS-Harz (hergestellt durch Daicel Chemical Industries, Ltd. in Japan, Handelsname: CEVIAN V)

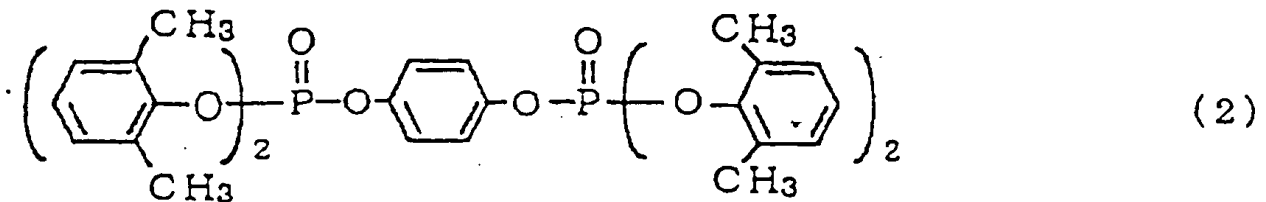
(a-2) ABS-Harz (hergestellt durch Cheil Industries Inc. in Korea, Handelsname: STARLIGHT)

[0048] Komponente (B)

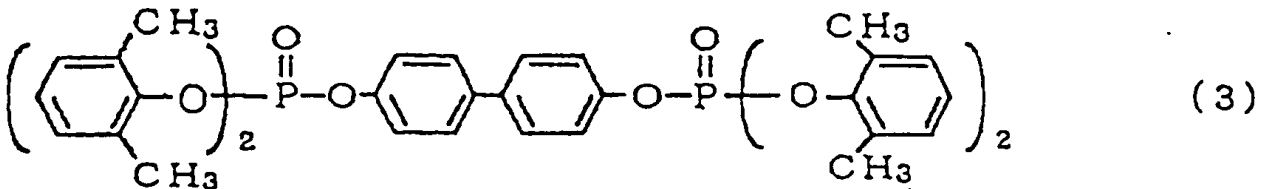
(b-1) Die Verbindung mit der folgenden Formel (1), Schmelzpunkt 98 bis 101°C (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: PX-200)



(b-2) Die Verbindung mit der folgenden Formel (2), Schmelzpunkt 171 bis 173°C (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: PX-201)



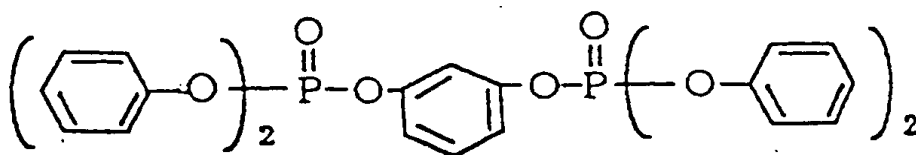
(b-3) Die Verbindung mit der folgenden Formel (3), Schmelzpunkt 187 bis 189°C (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd. Handelsname: PX-202)



(b-4) Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphat, Schmelzpunkt 136 bis 138°C (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: PX-130)

(b'-1) Triphenylphosphat, Schmelzpunkt 49 bis 50°C (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: TPP)

(b'-2) Die Verbindung mit der folgenden Formel, flüssig bei einer normalen Temperatur (hergestellt durch Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: CR-733S)



[0049] Komponente (C)

(c-1) Phenol-Formaldehyd-Novolakharz (hergestellt durch Arakawa Chemical Industry Co., Ltd., Handelsname: Tamanol-759)

Beispiele

[0050] Flammhemmende Harz-Zusammensetzungen wurden hergestellt unter Verwendung der Komponenten in den, . Mischungsverhältnissen (Gewichtsanteile), die in der Tabelle 1 angegeben sind. Die Komponenten wurden in einem Henschel-Mischer gemischt und wurden in einem entlüfteten Doppelschraubenextruder (TEM-37BS, hergestellt durch Toshiba Machine Co., Ltd.) schmelzgeknetet, um die flammhemmenden Harz-Zusammensetzungen als Kügelchen herzustellen. Als nächstes wurden die resultierenden Harz-Zusammensetzungen in einer Spritzgießmaschine geformt, um Proben für Flammverzögerungsvermögenstest und mechanische Eigenschaftsmessung herzustellen.

[0051] Die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Harz-Zusammensetzungen wurden durch die folgenden Verfahren bewertet.

Flammverzögerungsvermögen (Beispiele 1 bis 11) Sauerstoffindex (LOI): gemäß JIS K-7201

Mechanische Eigenschaften (Beispiele 1 bis 11) Kerbschlagzähigkeit nach Izod: gemäß JIS K-7110

Formbeständigkeit in der Wärme: gemäß JIS K-7207

Vicat-Erweichungspunkt: gemäß JIS K-7206

Wasserabsorption (Beispiel 11)

[0052] Siedewasserabsorptionsvermögen und Wasserabsorptionsmenge: gemäß dem Verfahren (A) von JIS K-7209

[0053] Es wurden jedoch Teststücke mit einer Größe von 61,5 mm × 12,9 mm × 3,1 mm verwendet, und das Verfahren (A) (1) und (2) in "8. Calculation" des obigen Standards wurde als die Berechnungsformeln verwendet.

[0054] Die Bewertungsergebnisse der erhaltenen flammhemmenden Harz-Zusammensetzungen sind in der Tabelle 1 zusammen mit den Komponenten der Harz-Zusammensetzungen und den Mischungsverhältnissen aufgezeigt.

Tabelle 1

	Beispiele										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) Komponente											
a-1	100	100									
a-2			100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) Komponente											
b-1	10	13,3	10	13,3						7,5	15
b-2					10	13,3					
b-3							10	13,3			
b-4									15	7,5	
(C) Komponente											
c-1	10	6,7	10	6,7	10	6,7	10	6,7	5	5	5
Bewertungsergebnis der flammhemmenden Harz-Zusammensetzung											
LOI (%)	31,1	30,7	28,9	33,3	29,4	33,8	28,1	32,5	32,5	35,5	33,8
Kerbschlagzähigkeit nach Izod	5,9	6,6	16,7	16,6	17,3	16,8	16,7	16,0	15,9	13,7	11,4
Formbeständigkeit in der Wärme (°C)	68,9	66,2	72,0	70,5	75,0	72,8	77,8	75,2	72,6	70,3	65,8
Vicat-Erweichungspunkt (°C)	81,3	80,1	84,0	82,0	86,8	85,1	88,5	86,2	84,8	81,5	79,5
Wasserabsorption (Gew-%)											0,46
Wasserabsorption pro Oberfläche (mg/cm ²)											0,51

Vergleichsbeispiele

[0055] Proben wurden auf die gleiche Art und Weise wie in den Beispielen erhalten, außer dass die flammhemmenden Harz-Zusammensetzungen hergestellt wurden unter Verwendung der Komponenten in den Mischungsverhältnissen, die in der Tabelle 2 aufgeführt sind. Physikalische Eigenschaften der erhaltenen Harz-Zusammensetzungen wurden auf die gleiche Art und Weise wie in den Beispielen bewertet. Die Bewertung von Flammverzögerungsvermögen und mechanischen Eigenschaften wurde in den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 ausgeführt, und die Bewertung der Wasserabsorption wurde in Vergleichsbeispiel 7 und 8 ausgeführt.

[0056] Die Bewertungsergebnisse der erhaltenen flammhemmenden Harz-Zusammensetzungen sind in der Tabelle 2 zusammen mit den Komponenten der Harz-Zusammensetzungen und den Mischungsverhältnissen aufgezeigt.

Tabelle 2

	Vergleichsbeispiele							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) Komponente								
a-1	100	100						
a-2			100	100	100	100	100	100
(B) Komponente								
b'-1	10	13,3	10	13,3			15	
b'-2					10	13,3		15
(C) Komponente								
c-1	10	6,7	10	6,7	10	6,7	5	5
Bewertungsergebnis der flammhemmenden Harz-Zusammensetzung								
LOI (%)	28,9	32,5	31,1	32,9	31,6	34,6	32,5	30,3
Kerbschlagzähigkeit nach Izod	4,8	4,5	13,8	12,8	13,2	11,1	11,2	8,9
Formbeständigkeit in der Wärme (°C)	58,6	55,2	61,1	59,3	65,2	62,1	58,5	61,3
Vicat-Erweichungspunkt (°C)	70,5	67,3	72,2	69,7	75,4	72,8	67,8	71,2
Wasserabsorption (Gew-%)							0,50	0,51
Wasserabsorption pro Oberfläche (mg/cm²)							0,64	0,65

[0057] Weil die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, indem ein spezielles aromatisches Phosphat und ein Novolak-artiges Phenolharz zu einem ABS-Harz hinzugegeben werden, kann die vorliegende Erfindung, wie oben gezeigt, eine flammhemmende ABS-Harz-Zusammensetzung bereitstellen, welche kein Halogenatom enthält und kein korrosives oder giftiges Gas erzeugt zur Zeit des Formens oder Verbrennens, welche geringe Flüchtigkeit besitzt und ein hohes Flammverzögerungsvermögen und gute mechanische Eigenschaften, und welche hervorragende Beständigkeit gegen Hydrolyse aufweist, ohne die elektrischen Eigenschaften durch Wasserabsorption oder Blasenbildung herabzusetzen.

[0058] Deshalb kann die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung unter rauen Bedingungen bei einer hohen Temperatur und hohen Feuchtigkeit eingesetzt werden, zum Beispiel in verschiedenen elektrischen und elektronischen Komponenten wie einem Fernsehgerät oder einem Personalcomputer, oder in Automobilkomponenten.

[0059] Da die flammhemmende Harz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kein Halogenatom enthält, ruft die flammhemmende Harz-Zusammensetzung außerdem im Wesentlichen kein Sicherheitsproblem hervor in Form von Giftigkeit für menschliche Wesen oder Korrosivität für Spritzgießapparate.

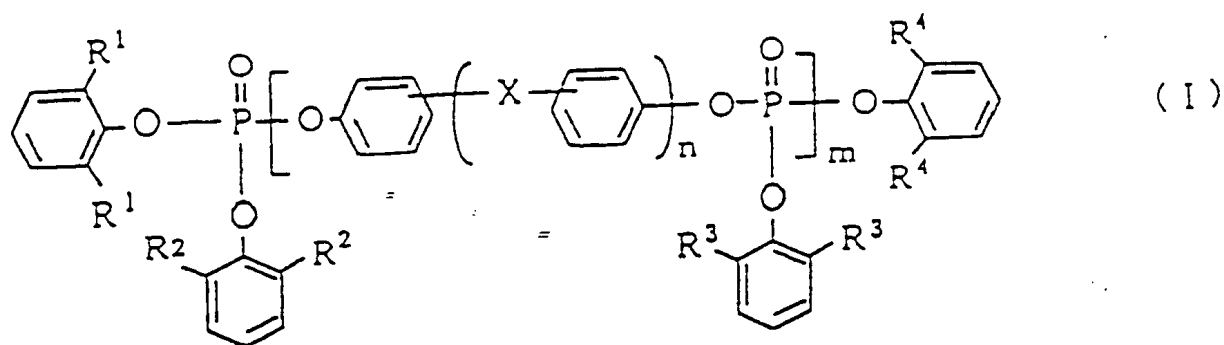
[0060] Auch wenn die vorliegende Erfindung durch Beispiele voll-ständig beschrieben worden ist, sollte verstanden werden, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen dem Fachmann offensichtlich sein werden. Deshalb sollten solche Änderungen und Modifikationen aufgefasst werden, dass sie hierin eingeschlossen sind, es sei denn, sie weichen sonst vom Schutzzumfang der Erfindung ab.

Patentansprüche

1. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung bestehend aus:

(A) einem ABS Harz;

(B) einem aromatischen Phosphat mit einem Schmelzpunkt von 80°C oder mehr und das durch die folgende allgemeine Formel (I) dargestellt ist:



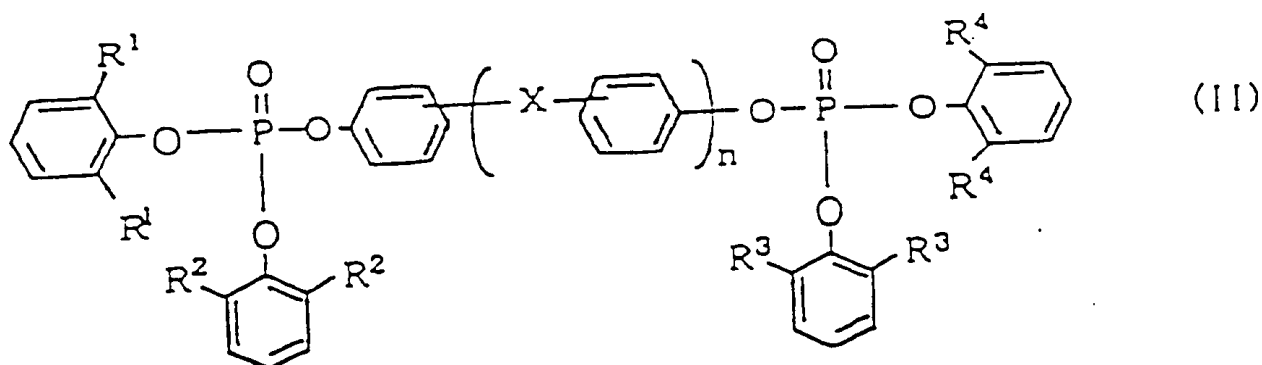
worin R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ausschließlich dem Fall, worin R^1 bis R^4 alle Wasserstoffatome sind;

X ist eine Bindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$; n ist eine ganze Zahl von 0 oder 1; und m ist eine ganze Zahl von 0 bis 5; und

(C) ein Novolak-artiges Phenolharz;

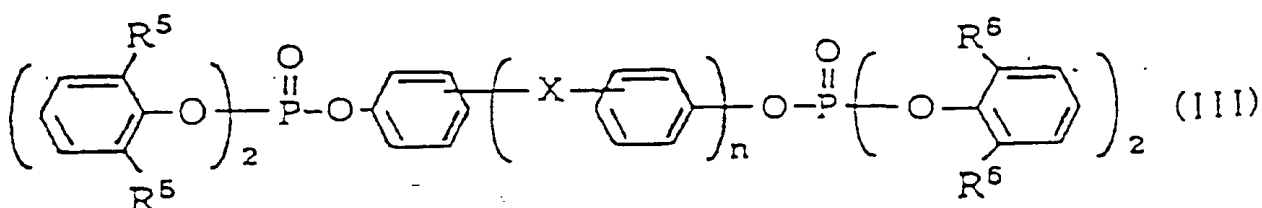
worin (A), (B) und (C) in einem Verhältnis von 100 : 10 bis 15 : 5 bis 10 Gewichtsteilen vermischt werden.

2. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das aromatische Phosphat der allgemeinen Formel (I) eine Verbindung ist, die durch folgenden allgemeine Formel (II) dargestellt ist:



worin R^1 bis R^4 , X und n die selbe Bedeutung haben, wie in der allgemeinen Formel (I) definiert.

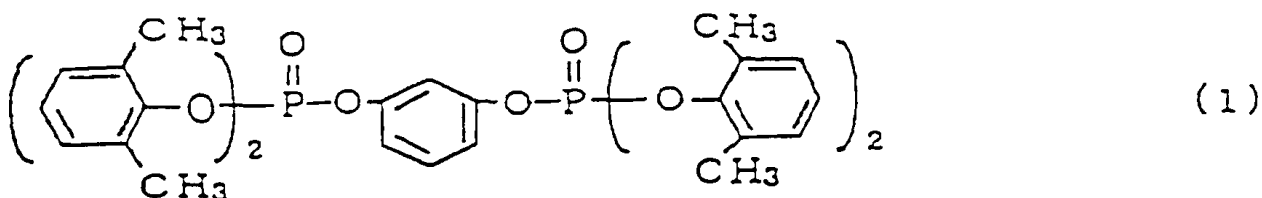
3. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin das aromatische Phosphat der allgemeinen Formel (II) eine Verbindung ist, die durch die folgende allgemeine Formel (III) dargestellt ist:



worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und X und n haben die gleiche Bedeutung, wie in der allgemeinen Formel (I) definiert.

4. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin R^5 und R^6 in der allgemeinen Formel (III) jeweils eine Methylgruppe sind.

5. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das aromatische Phosphat der allgemeinen Formel (I) eine Verbindung ist, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt ist:



6. Eine flammhemmende Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das Novolak-artige Phenolharz von (C) ein Phenolformaldehyd-Novolakharz ist, mit einem Molekulargewicht von 300 bis 10.000.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen