



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 33 047 T2** 2009.03.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 404 760 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 33 047.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR01/02262**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 274 303.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/100947**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.12.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.03.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 55/02** (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001031959 08.06.2001 KR

(73) Patentinhaber:

Cheil Industries Inc., Kumi, KR

(74) Vertreter:

Berendt und Kollegen, 81667 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**YANG, Jae Ho, Gunpo-si, 435-040 Gyeonggi-do,
KR; HONG, Sang Hyun, Gunpo-si, 435-753
Gyeonggi-do, KR; LEE, Gyu Chul, Jangan-gu,
Suwon-si, 440-330 Gyeonggi-do, KR; JANG,
Young Gil, 156-093 Seoul, KR; BAE, Su Hak,
Seongdong-gu, 133-112 Seoul, KR**

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische Harzzusammensetzungen mit gutem Flammverzögerungsvermögen**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Harzzusammensetzungen mit gutem Flammverzögerungsvermögen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung, die ein Phenolharzderivat enthält, das hinsichtlich des Basisharzes eine gute Verkohlungsformbarkeit aufweist.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Um die Flammverzögerungseigenschaften einer thermoplastischen Harzzusammensetzung zu verbessern, ist es ein Hauptziel, Harze über einen langen Zeitraum zu untersuchen und zu entwickeln. Als bestes Verfahren ist bekannt, eine Halogenverbindung zu verwenden, um eine flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung herzustellen. Die US-Patente Nr. 4 983 658 und 4 883 835 offenbaren thermoplastische Harzzusammensetzungen, bei denen eine Halogenverbindung als Flammenhemmstoff eingesetzt wird. Die thermoplastische Harzzusammensetzung für die eine Halogenverbindung verwendet wird, zeigt hinsichtlich des Basisharzes gute Flammenverzögerung. Dennoch können Nachteile beobachtet werden, daß die halogenhaltige Verbindung durch ihre Freisetzung von Halogenwasserstoffgasen während des Formpressverfahrens zu Korrosion der Gussform führt und ist infolge der toxischen Gase verhängnisvoll gesundheitsgefährdend, die im Falle eines Feuers freigesetzt werden. Deshalb wurden halogenfreie Flammenschutzmittel auf diesem Gebiet zu einem Hauptanliegen.

[0003] Das maßgebliche halogenfreie Flammenschutzmittel ist heutzutage ein Phosphorflammenschutzmittel. Die Phosphorverbindung ist gegenüber der Halogenverbindung hinsichtlich der Korrosion von Anlagen und der Freisetzung von toxischem Gas ausgezeichnet. Dennoch kann die Phosphorverbindung keine bessere Flammverzögerung als die Halogenverbindung bereitstellen, und wenn eine größere Menge der Phosphorverbindung verwendet wird, um die Flammverzögerung zu verbessern, verschlechtert sich die Hitzebeständigkeit. Des weiteren sind die Basisharze eingeschränkt, wenn die Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel verwendet wird.

[0004] Ein anderes Verfahren, um die Flammwidrigkeit einer thermoplastischen Harzzusammensetzung zu verbessern, ist die Zugabe eines Materials mit guter Verkohlungsformbarkeit zu dem Basisharz mit geringer Verkohlungsformbarkeit, um einen Verkohlungsfilm während der Verbrennung zu bilden. Der Verkohlungsfilm blockiert den Transport von Sauerstoff, Hitze und anderen brennbaren Gasen, die die Verbrennung des Harzes beschleunigen.

[0005] Weil ein Phenolharz eine gute Verkohlungsformbarkeit aufweist, wurde zum Ziel gesetzt, eine Untersuchung der flammwidrigen thermoplastischen Harzzusammensetzung durchzuführen. Dennoch hat das Phenolharz die Nachteile, daß die Intensität des Verkohlungsfilms nicht stark genug ist, das Phenolharz hat infolge der Polarität des Harzes eine geringe Kompatibilität mit anderem Harz und ein Farbveränderungsproblem tritt auf Grund der schwachen Witterungsbeständigkeit auf.

[0006] Demgemäß haben die Erfinder eine flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung entwickelt, die ein Phenolharzderivat verwendet, das die Ausführungsmängel des obigen Phenolharzes überwindet. Bei der flammwidrigen thermoplastischen Harzzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung löst das Phenolharzderivat das Farbveränderungsproblem, das durch die Verwendung von Phenolharz auftritt und verbessert die Kompatibilität mit anderen Polymerharzen. Das Phenolharz verleiht der flammwidrigen thermoplastischen Harzzusammensetzung eine gute Verkohlungsformbarkeit.

Aufgaben der Erfindung

[0007] Ein Kennzeichen der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die im Hinblick auf das Basisharz ausgezeichnetes Flammverzögerungsvermögen aufweist.

[0008] Ein weiteres Kennzeichen der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer thermoplastischen Harzzusammensetzung mit guter Wetterbeständigkeit gegen ultraviolettes Licht und guter Kompatibilität mit anderen Polymerharzen.

[0009] Ein anderes Kennzeichen der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer thermoplastischen Harzzusammensetzung, die nicht zu Korrosion der Gussformanlage durch die Freisetzung der Halogenwasserstoffgase während des Formpressverfahrens führt und die im Falle eines Feuers keine toxischen Gase freisetzt.

[0010] Andere Kennzeichen und Vorteile dieser Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung und den beigefügten Ansprüchen deutlich.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Eine flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt (A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastischen Harzes als ein Basisharz, (B) etwa 0,1 bis 100 Gewichtsteile eines Phenolharzderivats und (C) etwa 1 bis 50 Gewichtsteile einer Phosphorverbindung oder einer Mischung von Phosphorverbindungen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

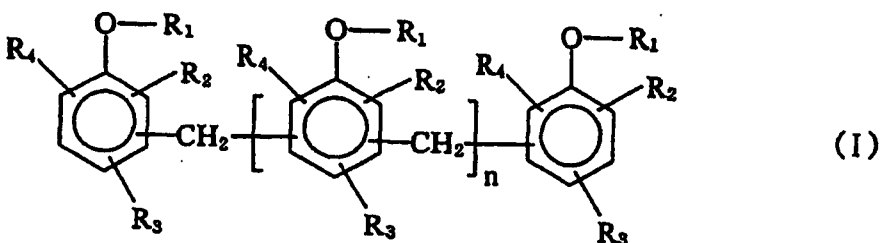
(A) Thermoplastisches Harz (Basisharz)

[0012] Jedes thermoplastische Harz kann als Basisharz in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wenn eine Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel verwendet wird, ist das Basisharz limitiert, weil es schwierig ist, ein ausreichendes Flammverzögerungsvermögen zu erreichen. Dennoch werden in der vorliegenden Erfindung sowohl ein Phosphorharzderivat als auch ein Polyphenylenetherharz verwendet, ein thermoplastisches Harz mit keiner oder geringer Verkohlungsformbarkeit kann als ein Basisharz verwendet werden, was zu ausreichendem Flammverzögerungsvermögen führt.

[0013] Die Beispiele des thermoplastischen Harzes als Basisharz schließen Polyacrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS-Harz), Kautschuk-modifiziertes Polystyrolharz (HIPS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer (ASA-Harz), Methacrylat-Butadien-Styrol-Copolymer (MSB-Harz), Acrylonitril-Ethacrylat-Styrol-Copolymer (AES-Harz), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid (PA) und deren Copolymer und deren Komposition ein.

(B) Phenolharzderivat

[0014] Wenn ein Phenolharz für die thermoplastische Harzzusammensetzung verwendet wird, um die Flammverzögerung zu verbessern, hat das Phenolharz den Nachteil, daß die Intensität des Verkohlungsfilms nicht so stark ist, das Phenolharz hat infolge der Polarität des Harzes eine geringe Kompatibilität mit anderem Harz und ein Farbveränderungsproblem tritt infolge der schwachen Wetterbeständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht auf. Ein Phenolharzderivat wird verwendet, um die Mängel eines Phenolharzes zu überwinden. Das Phenolharzderivat zeigt gute Kompatibilität mit anderen Polymerharzen, die verwendet werden. Das Phenolharzderivat, das verwendet wird, um dem Basisharz guten Verkohlungszustand zu verleihen, um so die Flammverzögerung zu verbessern, hat die eine chemische Struktur, die durch die folgende Formel (I) dargestellt wird:



wobei R_1 Alkyl mit C_{1-34} ; alkylsubstituiertes Aryl; O-, N-, P- oder S-haltiges Alkyl; O-, N-, P- oder S-haltiges Aryl; oder O-, N-, P- oder S-haltiges alkylsubstituiertes Aryl; R_2 , R_3 und R_4 sind Wasserstoff, Alkyl mit C_{1-34} ; Aryl; alkylsubstituiertes Aryl; O-, N-, P- oder S-haltiges Alkyl; O-, N-, P- oder S-haltiges Aryl; oder O-, N-, P- oder S-haltiges alkylsubstituiertes Aryl; und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10000, vorzugsweise 1 bis 300 unter Beachtung der mechanischen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit.

[0015] Während der Verbrennung verhindert das Phenolharzderivat, daß die verbrannten Gase durch Bildung

eines Verkohlungsfilms hinausfließen, und daß Sauerstoff oder Luft hineinfließen, sie arbeiten als Flammverzögerungszusatzmittel. Die Phenolharzderivate überwinden die Nachteile des Phenolharzes, wenn das Phenolharz in einer thermoplastischen Harzzusammensetzung verwendet wird, das eine schwache Intensität des Verkohlungsfilms, eine geringe Kompatibilität mit anderem Harz infolge der Polarität des Phenolharzes, und ein Farbveränderungsproblem infolge der schwachen Wetterbeständigkeit hat.

[0016] Die bevorzugten Beispiel der Phenolharzderivate schließen o-Kresol-Novolak-Epoxy-Harz und Phenolepoxyharz ein. Die Phenolharzderivate werden allein oder in Mischung verwendet.

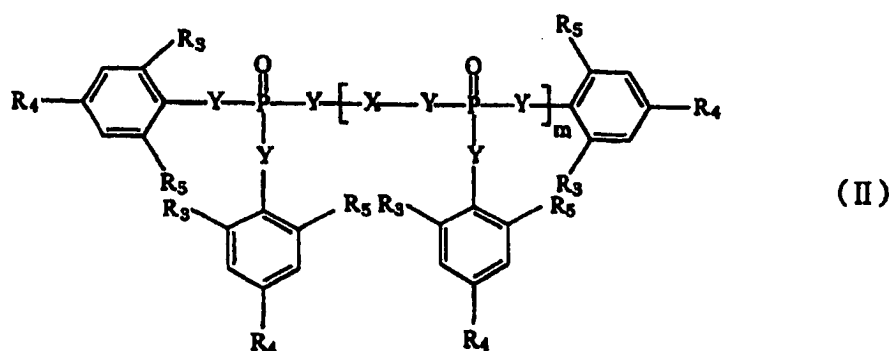
[0017] Das Phenolharzderivat kann in der Menge von etwa 0,01 bis 100 Gewichtsteilen basierend auf 100 Gewichtsteilen des Basisharzes verwendet werden.

(C) Phosphorverbindung

[0018] Die Phosphorverbindung, die für die vorliegende Erfindung verwendbar ist, schließt eine Phosphorsäureesterverbindung, eine Phosphoamidatverbindung, eine Oxaphosphoranverbindung, eine Carboxyphosphinsäureverbindung, eine Phosphorsäureestermorpholidverbindung und eine Phosphazenverbindung ein. Die Phosphorverbindung kann einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die Phosphorverbindung kann in der Menge von etwa 1 bis 50 Gewichtsteilen basierend auf 100 Gewichtsteilen des Basisharzes verwendet werden. Die Phosphorverbindungen werden nachfolgend detailliert beschrieben:

Phosphoresterverbindung und Phosphoamidatverbindung:

[0019] Die Phosphorsäureesterverbindung und die Phosphoamidatverbindung werden durch die folgende chemische Formel (II) dargestellt:

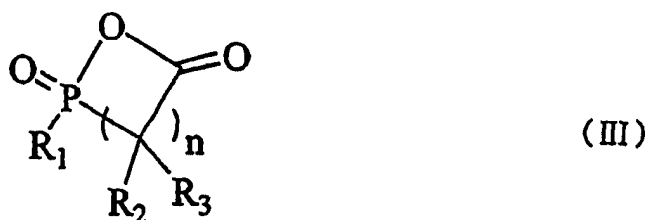


wobei R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit C_{1-4} sind, X Aryl mit C_{6-20} oder alkylsubstituiertes Aryl mit C_{6-20} ist, die Derivate eines Dialkohols, wie Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A und Bisphenol S, sind, Y Sauerstoff oder Stickstoff ist und m im Bereich von 0 bis 4 ist.

[0020] Wenn m in Formel (II) 0 ist, können die Verbindungen Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Trixylenylphosphat, Tri(2,6-Dimethylphenyl)phosphat, Tri(2,4,6-Trimethylphenyl)phosphat, Tri(2,4-Ditertiärbutylphenyl)phosphat, Tri(2,6-Ditertiärbutylphenyl)phosphat und dergleichen sein, und wenn m 1 ist, können die Verbindungen Resorcinol-bis(diphenyl)phosphat, Resorcinol-bis(2,6-dimethylphenyl)-phosphat, Resorcinol-bis(2,4-ditertiärbutylphenyl)phosphat, Hydrochinon(2,6-dimehthylphenyl)phosphat, Hydrochinon(2,4-ditertiärbutylphenyl)phosphat und dergleichen sein.

Oxaphosphoranverbindung:

[0021] Die Oxaphosphoranverbindung wird durch die folgende chemische Formel (III) dargestellt:



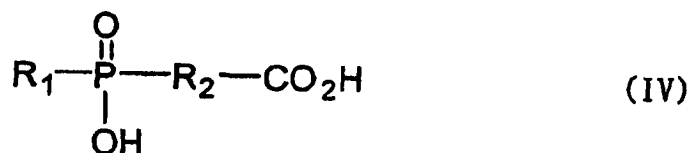
wobei R_1 Wasserstoff, Alkyl mit C_{1-6} oder Aryl mit C_{6-15} ist, R_2 und R_3 Wasserstoff oder Alkyl mit C_{1-6} sind und n

im Bereich von 1 bis 3 liegt.

[0022] Die bevorzugten Beispiele der Oxaphosphoranverbindung sind 2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phosphoran und 2-Phenyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phosphoran. Die Oxaphosphoranverbindungen werden einzeln oder Kombination verwendet.

Carboxyphosphinsäureverbindung:

[0023] Die Carboxyphosphinsäureverbindung wird durch die folgende chemische Formel (IV) dargestellt:

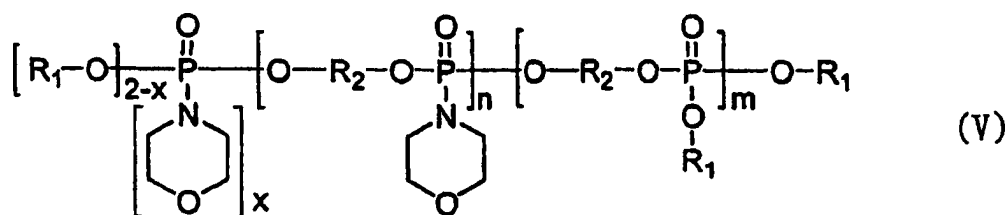


wobei R_1 Wasserstoff, Alkyl mit C_{1-12} , Aryl mit C_{6-10} oder alkylsubstituiertes Aryl mit C_{7-15} ist, R_2 C_{1-12} -Alkyl, ein ringförmiges C_{1-12} -Alkyl, Aryl mit C_{6-12} oder alkylsubstituiertes Aryl mit C_{6-12} ist.

[0024] Die bevorzugten Beispiele der Carboxyphosphinsäureverbindung sind 2-Carboxy-ethyl-methyl-phosphansäure, 2-Carboxy-ethyl-phenyl-phosphansäure und 2-Carboxy-methyl-phenyl-phosphansäure. Die Carboxyphosphinsäureverbindungen werden allein oder in Kombination verwendet.

Phosphorsäureestermorpholidverbindung:

[0025] Die Phosphorsäureestermorpholidverbindung wird durch die folgende chemische Formel (V) dargestellt:



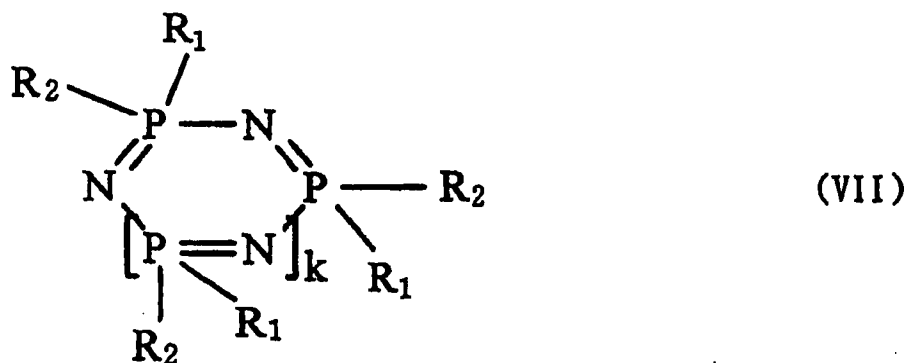
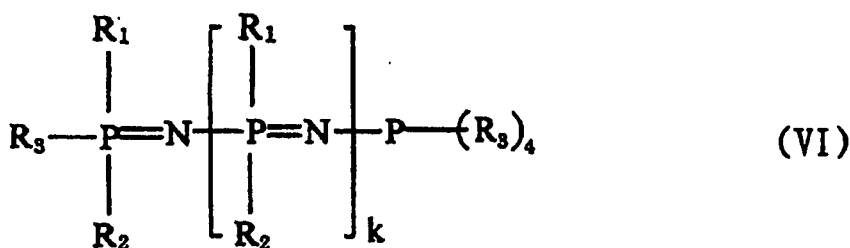
wobei R_1 eine C_{6-20} -Arylgruppe oder eine alkylsubstituierte C_{6-20} -Arylgruppe ist, R_2 eine C_{6-30} -Arylgruppe oder eine alkylsubstituierte C_{6-30} -Arylgruppe ist, x gleich 1 oder 2 ist und n und m der durchschnittliche Polymerisationsgrad sind und $n + m$ gleich 0 bis 5 ist.

[0026] In Formel (V) ist R_1 vorzugsweise eine Phenylgruppe oder eine alkylsubstituierte Phenylgruppe, wobei die Alkylgruppe Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, Isobutyl, Isoamyl oder t-Amyl ist, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl oder t-Butyl und R_2 bedeutet vorzugsweise eine C_{6-30} -Arylgruppe oder eine alkylsubstituierte C_{6-30} -Arylgruppe, die ein Derivat von Resorcinol, Hydrochinon oder Bisphenol A ist.

[0027] Die Phosphorsäureestermorpholidverbindungen werden einzeln oder in Kombination verwendet.

Phosphazenverbindung:

[0028] Die lineare Phosphazenverbindung wird durch die folgende chemische Formel (VI) und die cyclische Phosphazenverbindung wird durch die folgende chemische Formel (VII) dargestellt:



wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aryl-, alkylsubstituierte Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino- oder Hydroxylgruppe sind und k ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, die Alkoxy- und Aryloxygruppe können mit einer Alkyl-, Aryl-, Amino-, Hydroxyl-, Nitril-, oder Arylgruppe mit Hydroxygruppe oder dergleichen substituiert sein.

[0029] Andere Zusatzmittel können in der thermoplastischen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Zusatzmittel schließen ein Stoßmodifikationsmittel, einen Hitzestabilisator, einen Oxidationsinhibitor, einen Lichtstabilisator, ein anorganisches Füllmittel, wie Talk, Siliziumdioxid, Glimmer, Glasfasern, ein organisches oder anorganisches Pigment und/oder Farbstoff ein. Die Zusatzmittel können bis zu etwa 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes ausmachen.

[0030] Die Erfindung wird besser unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele verstanden, die zum Mittel der Veranschaulichung dienen, und nicht in irgendeiner Weise zur Beschränkung der Erfindung verwendet werden sollen, die in den hier beigefügten Ansprüchen definiert ist. In den folgenden Beispielen sind alle Teile und Prozentangaben in Gewicht angegeben, es sei den, es wird anders angegeben.

Beispiele

[0031] Die Komponenten mit denen die flammwidrigen thermoplastischen Harzzusammensetzungen in den Beispielen 1 bis 12 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 hergestellt werden, sind die folgenden:

(A) Thermoplastisches Harz (Basisharz)

(A₁) Polystyrol (HIPS) mit hoher Schlagfestigkeit

Das Polystyrol mit hoher Schlagfestigkeit wurde mittels eines herkömmlichen Verfahrens mit 9 Gewichts-% Kautschukanteil, einer durchschnittlichen Kautschuk-Partikelgröße von 1,5 µm und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 220.000 hergestellt.

(A₂) SAN-Pfropfcopolymer

50 Teile Butadienkautschuklatexpulver, 36 Teile Styrol, 14 Teile Acrylnitril und 150 Teile deionisiertes Wasser wurden gemischt. Zu der Mischung wurden 1,0 Teile Kaliumoleat, 0,4 Teile Cumenhydroperoxid, 0,2 Teile mercptanhaltiges Kettenübertragungsmittel, 0,4 Teile Glucose, 0,01 Teil Eisensulfathydroxid und 0,3 Teile Pyrophosphatnatriumsalz gegeben. Die Mischung wurde bei 75°C für 5 Stunden gehalten, um ABS-Latex zu erhalten. Zu dem ABS-Latex wurden 0,4 Teile Schwefelsäure gegeben, koaguliert und getrocknet, um styrolhaltiges Pfropfcopolymerharz (g-ABS) in Pulverform zu erhalten.

(A₃) SAN-Copolymer

75 Teile Styrol, 25 Teile Acrylonitril, 120 Teile deionisiertes Wasser, 0,15 Teile Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) wurden gemischt. Zu der Mischung wurden 0,4 Teile Trikalziumphosphat und 0,2 Teile mercaptohaltiges Kettenübertragungsmittel gegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf 80°C für 90 Minuten erhitzt und für 180 Minuten gehalten. Das sich ergebende Produkt wurde gewaschen, dehydratisiert und getrocknet. Das Sty-

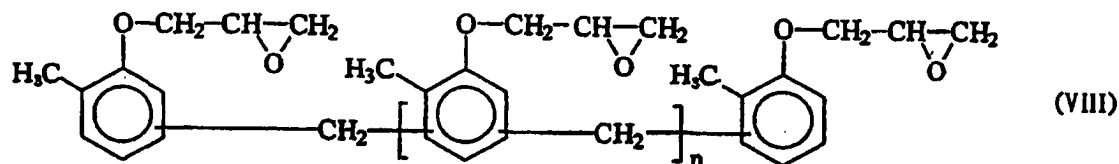
rol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) wurde erhalten.

(A₄) Polycarbonatharz

Es wurde ein Polycarbonat des linearen Bisphenol A Typs mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 25.000 verwendet.

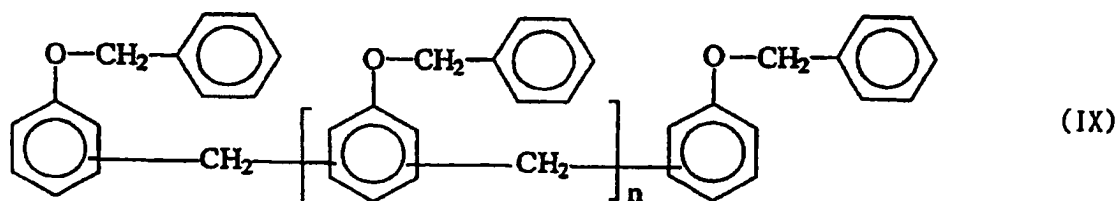
(B) Phenolharzderivat

(B₁) Das verwendete Phenolharzderivat von Kukdo Chemical Co. Korea (Produktname: YDCN-500-7P) wird durch die folgende Formel (VIII) dargestellt:



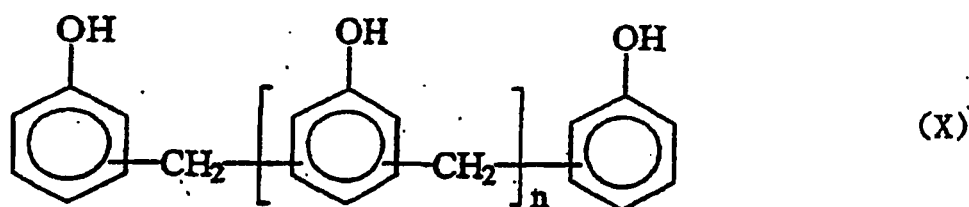
wobei n einen durchschnittlichen Wert von 2,3 hat.

(B₂) 50 g Novolakharz mit einem Erweichungspunkt von 85°C, 200 g Benzylchlorid und 150 g Isopropanol wurden in 20 ml Wasser gelöst und die erhaltene Lösung wurde auf 70°C erhitzt. Unter Rühren wurde 100 g 20%iges NaOH über eine Stunde zu der Lösung gegeben. Nach der Reaktion für mehr als zwei Stunden wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die organische Schicht wurde von der wässrigen Schicht getrennt und mit destilliertem Wasser mehrere Male gewaschen. Die abgetrennte organische Schicht wurde im Vakuum destilliert, um Benzylchlorid und Lösungsmittel zu entfernen. Das sich ergebende Produkt wurde im Ofen getrocknet, um das Endprodukt zu erhalten, daß durch die folgende Formel (IX) dargestellt wird:



wobei n einen durchschnittlichen Wert von 3,4 hat.

(B₃) Zum Vergleich mit dem Phenolharzderivaten wurde ein Novolakphenolharz mit einem Molekulargewicht von etwa 1.000 verwendet, das durch die folgende Formel (X) dargestellt ist:



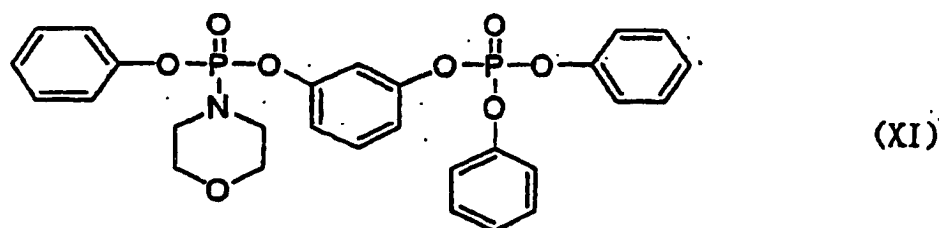
wobei n einen durchschnittlichen Wert von 5,2 hat.

(C) Phosphorverbindung

(C₁) Triphenylphosphat (TPP) mit einem Schmelzpunkt von 48°C wurde verwendet.

(C₂) Resorcinoldiphosphat (RDP), das eine viskose Flüssigkeit bei Raumtemperatur ist, wurde verwendet.

(C₃) Triphenylmorpholidoresorcinoldiphosphat, dargestellt durch die folgende Formel (XI), wurde verwendet:



Beispiele 1 bis 12

[0032] In den Beispielen 1 bis 5 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 sind die Komponenten der Zusammen-

setzungen in Tabelle 1 gezeigt. Die Harzzusammensetzungen wurden bei 200 bis 280°C in einem herkömmlichen Doppelschneckenextruder zu Pellets extrudiert.

[0033] Die Harzpellets wurden bei 80°C für 3 Stunden getrocknet und zu Testproben geformt, um den limitierten Sauerstoffindex (LOI) zu bestimmen, wozu eine 6 oz Spritzgußvorrichtung bei 220 bis 280°C verwendet wurde. Der limitierte Sauerstoffindex wurde in Übereinstimmung mit ASTM D2863 gemessen.

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

[0034] In den Vergleichsbeispielen 1, 3 und 5 wurde weder ein Phenolharzderivat noch ein Phenolharz verwendet, in den Vergleichsbeispielen 2, 4 und 6 wurden ein Phenolharz (B₃) anstelle eines Phenolharzderivates verwendet.

Tabelle 1

Komponenten											LOI
	A				B			C			
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	C3	
Beispiele											
1	100	-	-	-	10	-	-	15	-	-	36
2	100	-	-	-	10	-	-	-	15	-	36
3	100	-	-	-	10	-	-	-	-	15	35
4	100	-	-	-	-	10	-	15	-	-	36
5	100	-	-	-	-	10	-	-	15	-	34
6	100	-	-	-	-	10	-	-	-	15	36
7	-	70	30	-	10	-	-	15	-	-	35
8	-	70	30	-	-	10	-	15	-	-	34
9	-	70	30	-	10	-	-	-	15	-	34
10	-	42	18	40	10	-	-	15	-	-	39
11	-	42	18	40	-	10	-	15	-	-	36
12	-	42	18	40	-	10	-	-	-	15	37
Vergleichsbeispiele											
1	100	-	-	-	-	-	-	15	-	-	21
2	100	-	-	-	-	-	10	15	-	-	27
3	-	70	30	-	-	-	-	15	-	-	23
4	-	70	30	-	-	-	10	15	-	-	29
5	-	42	18	40	-	-	-	15	-	-	26
6	-	42	18	40	-	-	10	15	-	-	30

[0035] Tabelle 1 zeigt den LOI der Harzzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 12 und Vergleichsbeispiel 1 bis 6. Je höher der LOI ist, desto mehr Sauerstoff wird benötigt, um das Harz zu verbrennen, was bedeutet, daß ein hoher LOI auf gute Flammverzögerung hinweist.

[0036] In den Beispielen 1 bis 12 werden Phenolharzderivate (B₁) und (B₂) verwendet. In den Vergleichsbeispielen 1, 3 und 5 wurde weder ein Phenolharzderivat noch ein Phenolharz verwendet, in den Vergleichsbeispielen 2, 4 und 6 wurde ein Phenolharz (B₃) anstelle eines Phenolharzderivates verwendet. Die LOI-Werte der Beispiele 1 bis 12 sind höher als die der Vergleichsbeispiele 1 bis 6, was eine bessere Flammverzögerung anzeigt.

[0037] Demgemäß kann durch die Verwendung eines Phenolharzderivates mit guter Verkohlungsformbarkeit in einer thermoplastischen Harzzusammensetzung hinsichtlich des Basisharzes gute Flammverzögerung bereitgestellt werden. Gerade, wenn das Basisharz keine oder nur geringem Verkohlungszustand hat, kann das

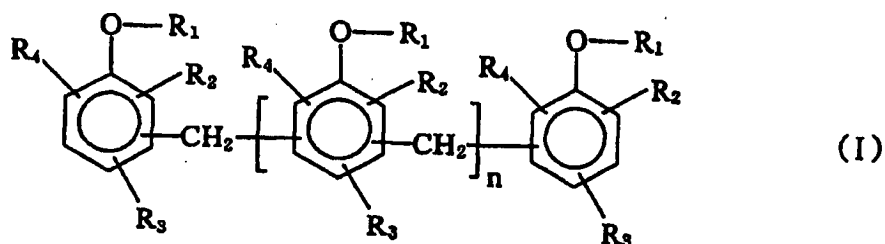
Phenolharzderivat gute Flammverzögerung schaffen.

[0038] Die vorliegende Erfindung kann einfach durch einen Fachmann ausgeführt werden. Viele Modifikationen und Abänderungen können so betrachtet werden, daß sie in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallen, wie sie in den folgenden Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung umfassend:

- (A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastischen Harzes als ein Basisharz;
 (B) etwa 0,1 bis 100 Gewichtsteile eines Phenolharzderivats dargestellt durch die folgende Formel



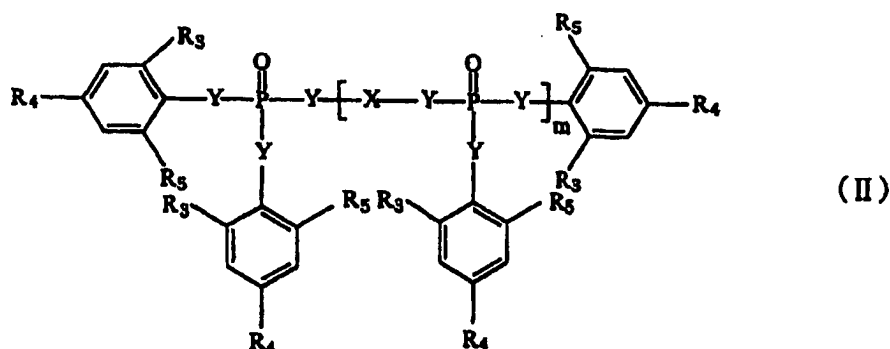
wobei R_1 Alkyl mit C_{1-34} ; alkylsubstituiertes Aryl; O-, N-, P- oder S-haltiges Alkyl; O-, N-, P- oder S-haltiges Aryl; oder O-, N-, P- oder S-haltiges alkylsubstituiertes Aryl; R_2 , R_3 und R_4 sind Wasserstoff, Alkyl mit C_{1-34} ; Aryl; alkylsubstituiertes Aryl; O-, N-, P- oder S-haltiges Alkyl; O-, N-, P- oder S-haltiges Aryl; oder O-, N-, P- oder S-haltiges alkylsubstituiertes Aryl; und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10000; und
 (C) etwa 1 bis 50 Gewichtsteile einer Phosphorverbindung.

2. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Basisharz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS-Harz), Kautschuk-modifiziertes Polystyrolharz (HIPS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer (ASA-Harz), Methacrylat-Butadien-Styrol-Copolymer (MSB-Harz), Acrylonitril-Ethacrylat-Styrol-Copolymer (AES-Harz), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid (PA) und deren Copolymer und deren Komposition.

3. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Phenolharzderivat ausgewählt wird, aus der Gruppe bestehend, aus o-Kresolnovolakepoxyharz, Phenolepoxyharz und einer Mischung daraus.

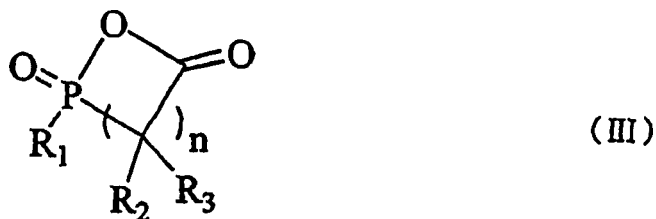
4. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Phosphorverbindung ausgewählt wird, aus der Gruppe bestehend, aus einer Phosphorsäureesterverbindung, einer Phosphoamidatverbindung, einer Oxaphosphoranverbindung, einer Carboxyphosphinsäureverbindung, einer Phosphorsäureestermorpholidverbindung, einer Phosphazenenverbindung und einer Mischung daraus.

5. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Phosphorsäureesterverbindung und die Phosphoamidatverbindung dargestellt werden durch die folgende Formel:



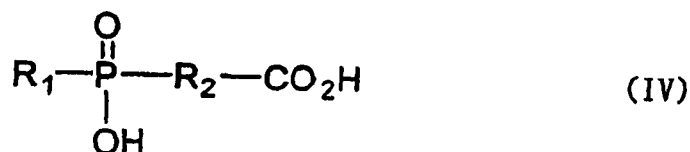
wobei R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit C_{1-4} sind, X Aryl mit C_{6-20} oder alkylsubstituiertes Aryl mit C_{6-20} ist, die Derivate eines Dialkohols, wie Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A und Bisphenol S, sind, Y Sauerstoff oder Stickstoff ist und m im Bereich von 0 bis 4 ist.

6. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Oxaphosphoran-
verbindung dargestellt wird durch die folgende Formel



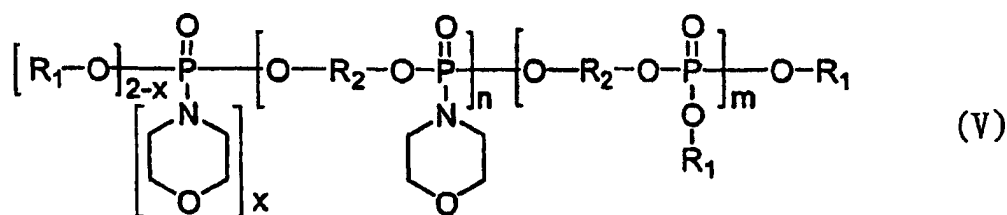
wobei R₁ Wasserstoff, Alkyl mit C₁₋₆ oder Aryl mit C₆₋₁₅ ist, R₂ und R₃ Wasserstoff oder Alkyl mit C₁₋₆ sind und n im Bereich von 1 bis 3 liegt.

7. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Carboxyphosphinsäureverbindung dargestellt wird durch die folgende Formel:



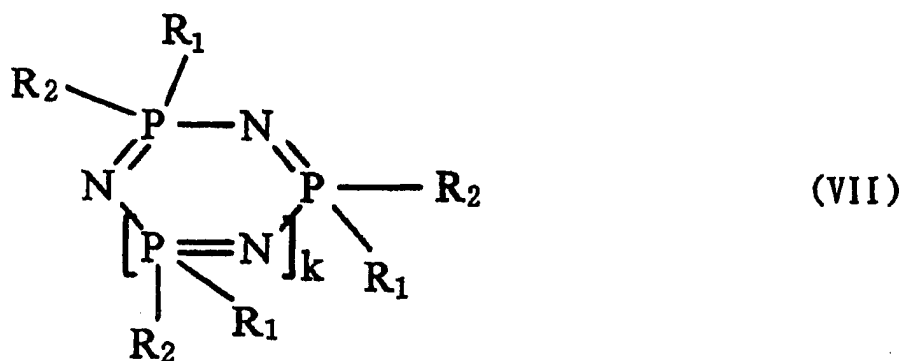
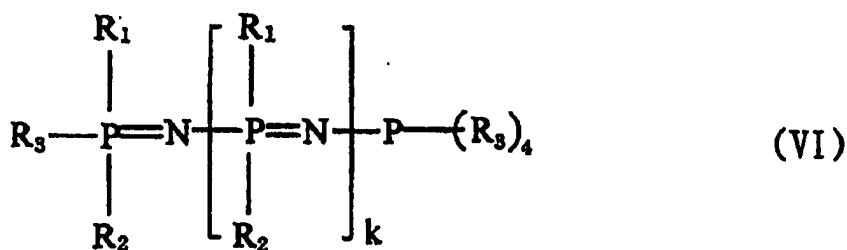
wobei R₁ Wasserstoff, Alkyl mit C₁₋₁₂, Aryl mit C₆₋₁₀ oder alkylsubstituiertes Aryl mit C₇₋₁₅ ist, R₂ C₁₋₁₂-Alkylen, ein ringförmiges C₁₋₁₂-Alkylen, Aryl mit C₆₋₁₂ oder alkylsubstituiertes Aryl mit C₆₋₁₂ ist.

8. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Phosphorsäureestermorpholidverbindung dargestellt wird durch die folgende Formel:



wobei R₁ eine C₆₋₂₀-Arylgruppe oder eine alkylsubstituierte C₆₋₂₀-Arylgruppe ist, R₂ eine C₆₋₃₀-Arylgruppe oder eine alkylsubstituierte C₆₋₃₀-Arylgruppe ist, X gleich 1 oder 2 ist und n und m der durchschnittliche Polymerisationsgrad sind und n + m gleich 0 bis 5 ist.

9. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Phosphazenenverbindung dargestellt wird durch die folgenden Formeln (VI) oder (VII):



wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aryl-, alkylsubstituierte Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino- oder Hydroxylgruppe sind und k ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, die Alkoxy- und Aryloxygruppe können mit einer Alkyl-, Aryl-, Amino-, Hydroxyl-, Nitril-, oder Arylgruppe mit Hydroxygruppe substituiert sein.

10. Flammwidrige thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, die weiteren ein Zusatzmittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Stoßmodifikationsmittel, einem Hitzestabilisator, einem Oxidationsinhibitor, einem Lichtstabilisator, einem anorganischen Füllmittel, wie Talk, Siliziumdioxid, Glimmer, Glasfasern, einem organischen oder anorganischen Pigment und/oder Farbstoff, bis zu etwa 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes umfaßt.

11. Formteil hergestellt aus der flammwidrigen thermoplastischen Harzzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen