



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 18 611 T2 2004.08.05**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 919 591 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 18 611.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/02625**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 924 622.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/056857**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C08L 67/02**
C08K 5/00

(30) Unionspriorität:

15653397 13.06.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Polyplastics Co. Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**HANABUSA, Kazuhito, Fuji-shi, Shizuoka
416-8533, JP; MATSUSHIMA, Mitsunori, Fuji-shi,
Shizuoka 416-8533, JP**

(54) Bezeichnung: **Flammhemmende Thermoplaste**

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

Technisches Gebiet der Erfindung:

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammhemmende, thermoplastische Polyesterharz-Zusammensetzung mit hervorragenden flammhemmenden Eigenschaften sogar ohne Halogen-Flammverzögerungsmittel und ein Verfahren zur Herstellung davon. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein flammhemmendes Harz mit hervorragenden flammhemmenden Eigenschaften und auch guten mechanischen Eigenschaften und einer guten Formbarkeit und einer hervorragenden Dauerfestigkeit in der Wärme oder Schmelzbeständigkeit und ein Verfahren zur Herstellung davon.

Stand der Technik:

[0002] Thermoplastische Polyesterharze mit hervorragenden Merkmalen werden als Materialien für Teile von Elektrik- und Elektronikgeräten und auch als Teile für Kraftfahrzeuge weithin eingesetzt. Insbesondere auf den Gebieten der Elektrik- und Elektronikgeräte wird ihnen oft ein Flammverzögerungsvermögen verliehen, um die Sicherheit vor einem Feuer zu gewährleisten.

[0003] Gewöhnlich wird ein Halogen-Flammverzögerungsmittel dazu verwendet, thermoplastischen Polyesterharzen ein Flammverzögerungsvermögen zu verleihen. Wenn jedoch ein Halogen-Flammverzögerungsmittel verwendet wird, kann eine darin als Verunreinigung enthaltene oder als thermisches Zersetzungsprodukt gebildete Halogenverbindung während der Knet- und Formungsschritte einen Knetter, eine Formpressmaschine, eine Form etc. korrodieren lassen. Darüber hinaus bilden einige der Halogen-Flammverzögerungsmittel sogar dann, wenn sie in einer sehr kleinen Menge enthalten sind, bei ihrer Zersetzung ein giftiges Gas.

[0004] Ein Verfahren zur Verbesserung des Flammverzögerungsvermögens durch die Zugabe von rotem Phosphor oder einer Phosphorsäureverbindung zur Lösung des oben beschriebenen Problems ist bekannt (siehe zum Beispiel JP-A 55-82149 und JP-A 48-91147). Die Wirkung der Verbesserung des Flammverzögerungsvermögens war jedoch auch dann noch unzureichend, wenn ein solches Flammverzögerungsmittel verwendet wurde, und es war unmöglich, in UL die V-0-Klasse zu erreichen. Ein Verfahren zur Lösung dieses Problems durch die Verwendung eines spezifizierten Calcium- oder Aluminiumsalzes von Phosphorsäure wurde in EP-A-0 699 708 vorgeschlagen. Sogar diese Verbindung weist jedoch dahingehend ein Problem auf, dass sie in einer großen Menge zugegeben werden muss, um ein hervorragendes Flammverzögerungsvermögen zu erhalten, und als Folge ist die Formbarkeit des Polyesters verschlechtert.

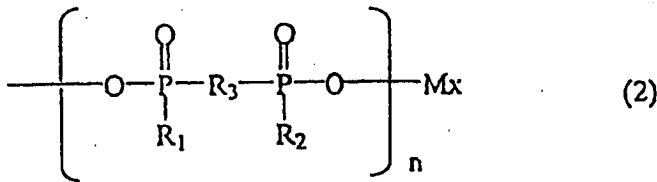
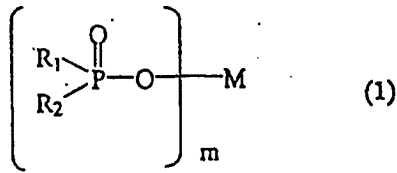
Kurzbeschreibung der Erfindung

[0005] Nachdem die Erfinder Untersuchungen zum Erhalt eines hervorragenden Flammverzögerungsvermögens und auch von hervorragenden mechanischen Eigenschaften und einer hervorragenden Formbarkeit von thermoplastischem Polyester bei vernünftigen Kosten ohne Verwendung eines Halogen-Flammverzögerungsmittels durchgeführt hatten, haben sie gefunden, dass ein hervorragendes Flammverzögerungsvermögen durch die Zugabe einer kleinen Menge einer Stickstoffverbindung erhalten werden kann. Die vorliegende Erfindung ist auf der Grundlage dieses Befundes vervollständigt worden.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft nämlich eine flammhemmende, thermoplastische Polyesterzusammensetzung, umfassend:

(A) 100 Gew.-Teile eines thermoplastischen Polyesterharzes

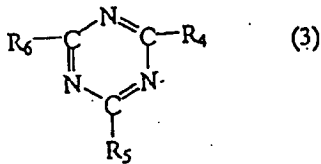
(B) 5 bis 40 Gew.-Teile wenigstens eines durch die Formel (1) wiedergegebenen Phosphinsäuresalzes, eines durch die Formel (2) wiedergegebenen Diphosphinsäuresalzes und ein Polyme davon



wobei R_1 und R_2 jeweils eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder Phenylgruppe darstellen, R_3 eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, Arylen-, Alkylarylen- oder Arylalkylengruppe darstellt, M ein Calciumion oder ein Aluminiumion darstellt, m 2 oder 3 darstellt, n 1 oder 3 darstellt und X 1 oder 2 darstellt und

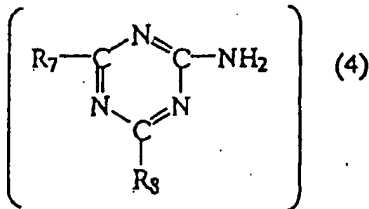
(C) 1 bis 35 Gew.-Teile einer stickstoffhaltigen organischen Substanz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

① einer durch die Formel (3) dargestellten Verbindung:



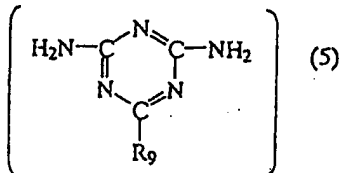
wobei R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden voneinander sein können und ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen können;

② ein Salz einer durch die Formel (4) dargestellten Verbindung und einer Säure:



wobei R_7 und R_8 gleich oder verschieden voneinander sein können und ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen können, und

③ ein Polykondensat einer durch Formel (5) dargestellten Verbindung und Formaldehyd:



wobei R_9 ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0007] Die ausführliche Beschreibung erfolgt für die jeweiligen Bestandteile der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung.

[0008] Das thermoplastische Polyesterharz (A), bei dem es sich um das Grundharz der vorliegenden Erfindung handelt, ist ein Polyester, der durch die Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einer Dihydroxyverbindung, die Polykondensation einer Hydroxycarbonsäure-Verbindung oder eine Polykondensation dieser drei Verbindungen erhalten wird. Die Wirkung der vorliegenden Erfindung kann erhalten werden, wenn es sich beim Polyester entweder um ein Homopolyester oder einen Copolyester handelt.

[0009] Beispiele für die Dicarbonsäureverbindungen, aus denen das hier verwendete thermoplastische Polyesterharz besteht, umfassen bekannte Dicarbonsäureverbindungen wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Diphenyldicarbonsäure, Diphenyletherdicarbonsäure, Diphenylethandicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure sowie diejenigen, die mit einem Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind. Diese Dicarbonsäureverbindungen sind auch in Form eines esterbildenden Derivats davon, wie einem niederen Alkoholester, z. B. Dimethylester, davon, brauchbar.

[0010] Beispiele für die Dihydroxyverbindungen, aus denen der Polyester (A) der vorliegenden Erfindung besteht, umfassen Dihydroxyverbindungen wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxyphenyl, Naphthalindiol, Dihydroxydiphenylether, Cyclohexandiol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und diethoxyliertes Bisphenol A; Polyoxyalkylenglycole und diejenigen, die mit einem Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind. Sie werden einzeln oder in Form einer Mischung von zwei oder mehreren davon verwendet.

[0011] Beispiele für die Hydroxycarbonsäuren umfassen Hydroxybenzoesäure, Hydroxynaphthoesäure und Hydroxycarbonsäuren wie Diphenylhydroxycarbonsäuren sowie diejenigen, die mit einem Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind. Weiterhin sind auch esterbildende Derivate dieser Verbindungen brauchbar. In der vorliegenden Erfindung sind eine oder mehrere dieser Verbindungen brauchbar.

[0012] Die Polyester können eine verzweigte oder vernetzte Struktur aufweisen, die durch die Verwendung einer kleinen Menge eines trifunktionellen Monomers wie Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan gebildet wird.

[0013] Jeder der thermoplastischen Polyester, die durch die Polykondensation der oben beschriebenen Verbindung als Monomerkomponente gebildet wird, ist in der vorliegenden Erfindung als Komponente (A) brauchbar. Die Monomerkomponenten sind entweder einfach oder in Form einer Mischung von zwei oder mehr davon brauchbar. Die Copolymere umfassen als Hauptkomponente vorzugsweise ein Polyalkylenterephthalat, noch mehr bevorzugt ein Polybutylenterephthalat und/oder Polyethylenterephthalat.

[0014] In der vorliegenden Erfindung kann es sich bei den thermoplastischen Polyestern um diejenigen handeln, die durch ein bekanntes Vernetzungsverfahren oder Pfropfpolymerisationsverfahren modifiziert sind.

[0015] Die in der vorliegenden Erfindung brauchbaren thermoplastischen Polyester sind diejenigen mit einer Grenzviskosität von 0,5 bis 1,3 dl/g. Vom Gesichtspunkt der Formbarkeit und der mechanischen Eigenschaften her sind diejenigen mit einer Grenzviskosität im Bereich von 0,65 bis 1,1 dl/g bevorzugt. Wenn die Grenzviskosität niedriger als 0,5 dl/g ist, wird die mechanische Festigkeit außerordentlich erniedrigt, und wenn sie im Gegenteil höher als 1,3 dl/g ist, ist die Fließfähigkeit des Harzes so gering, dass die Formbarkeit vermindert wird.

[0016] Eine oder mehrere der Verbindungen (B) werden in der vorliegenden Erfindung verwendet.

[0017] In der vorliegenden Erfindung werden 5 bis 40 Gew.-Teile der Verbindungen (B) zu 100 Gew.-Teilen des thermoplastischen Polyesters (A) gegeben. Wenn die Menge der Verbindung (B) weniger als 5 Gew.-Teile beträgt, kann das beabsichtigte hohe Flammverzögerungsvermögen nicht erhalten werden, und wenn es im Gegenteil mehr als 40 Gew.-Teile beträgt, werden die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt, und die Materialkosten werden zu hoch und unpraktisch. Von den Gesichtspunkten der Kosten und des Flammverzögerungsvermögens her liegt die Menge vorzugsweise im Bereich von 7 bis 35 Gew.-Teilen.

[0018] Die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ①, ② bzw. ③ werden durch ① Melamin, ② Melamincyanurat und Melaminborat bzw. ③ ein Polykondensat von Melamin und Formaldehyd veranschaulicht.

[0019] Diese Verbindungen werden in der vorliegenden Erfindung entweder einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet.

[0020] Die am meisten bevorzugte Komponente (C) ist ein stickstoffhaltiges Kondensat, insbesondere ③ ein Polykondensat der Verbindung mit der Formel (5) und Formaldehyd, noch spezieller ein Kondensat von Melamin und Formaldehyd. Die Verwendung von Melamin kann zur Verminderung der Dauerfestigkeit in der Wärme oder der Beständigkeit der Schmelze führen, aber durch die Verwendung eines Melamin-Formaldehyd-Kondensats kann einer resultierenden Zusammensetzung eine verbesserte Dauerfestigkeit in der Wärme und Beständigkeit der Schmelze und verbesserte Eigenschaften ausgewogen verliehen.

[0021] In der vorliegenden Erfindung werden 1 bis 35 Gew.-Teile der Verbindung (C) zu 100 Gew.-Teilen des thermoplastischen Polyesters (A) gegeben. Wenn die Menge der Verbindung (C) weniger als 1 Gew.-Teil beträgt, muss die Komponente (B) in einer großen Menge zugegeben werden, und wenn sie im Gegenteil mehr als 35 Gew.-Teile beträgt, werden die mechanischen Eigenschaften verschlechtert. Eine Menge von 3 bis 25 Gew.-Teilen des stickstoffhaltigen Kondensats oder ein Salz einer stickstoffhaltigen Verbindung mit einem Amino und einer Säure ist für die Dauerfestigkeit in der Wärme oder die Retention und die Beständigkeit der

Schmelze bevorzugt.

[0022] In der vorliegenden Erfindung kann auch ein amorphes, thermoplastisches Harz zur Zusammensetzung gegeben werden, solange die charakteristischen Merkmale des thermoplastischen Polyesters nicht verschlechtert werden, um die Formbeständigkeit der Formteile zu verbessern und die Verformung durch ein Verziehen zu vermindern. Obwohl die für diesen Zweck brauchbaren amorphen Harze nicht besonders eingeschränkt sind, sind die folgenden Harze vom Standpunkt der Beständigkeit in der Wärme und der Formbeständigkeit her bevorzugt: Polycarbonatharze, Copolymerharze, die Styrol, Butadien und Acrylnitril umfassen, und Copolymerharze, die Styrol, einen Acrylester und/oder Methacrylester und Acrylnitril umfassen.

[0023] Die Menge dieser Harzart ist vorzugsweise so, dass die Eigenschaften der flammhemmenden Polyesterharz-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden, d. h. nicht mehr als 45 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A).

[0024] Das flammhemmende Harzmaterial der vorliegenden Erfindung kann abhängig vom Zweck auch ein anderes unterstützendes thermoplastisches Material zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten enthalten. Bei anderen, hier brauchbaren thermoplastischen Harzen kann es sich um beliebige Harze handeln, die bei hoher Temperatur beständig sind. Beispiele dafür umfassen Polyamide, Polyphenylensulfide, Polyphenylenoxide, Polyacetale, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherimide, Polyetherketone und Fluorharze. Diese thermoplastischen Harze sind auch in Form einer Mischung von zwei oder mehr davon brauchbar. Ein Fluorharz oder Fluorkohlenstoffharz wird vorzugsweise als Tropfinhibitor für die Polyesterzusammensetzung zugegeben, weil der thermoplastische Polyester beim Brennen früh tropft.

[0025] Das flammhemmende Harzmaterial der vorliegenden Erfindung kann abhängig vom Zweck zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten einen faserförmigen, körnigen oder plattenförmigen Füllstoff enthalten, um Formkörper mit einer hervorragenden mechanischen Festigkeit, Wärmebeständigkeit, Formbeständigkeit (Widerstand gegenüber einer Verformung einem Verziehen) und hervorragenden elektrischen Eigenschaften zu erhalten.

[0026] Die faserförmigen Füllstoffe umfassen anorganische faserförmige Substanzen, wie Glas, Kohlenstoff, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Bornitrid, Siliciumnitrid, Bor- und Kaliumtitanatfasern, und faserförmige Metalle, z. B. faserförmigen rostfreien Stahl, faserförmiges rostfreies Aluminium, Titan, Kupfer und Messing. Besonders typische faserförmige Füllstoffe sind Glasfasern und Kohlenstofffasern.

[0027] Die körnigen Füllstoffe umfassen Ruß, Siliciumdioxid, Quarzpulver, Glaskügelchen, Glaspulver, Silicate wie Calciumsilicat, Aluminiumsilicat, Kaolin, Talk, Lehm, Kieselgur und Wollastonit; Metalloxide wie Eisenoxide, Titanoxide, Zinkoxide und Aluminiumoxid; Metallcarbonate wie Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, Metallsulfate wie Calciumsulfat und Bariumsulfat und Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Bornitrid und verschiedene Metallpulver. Die plattenförmigen Füllstoffe umfassen Glimmer, Glasflocken und verschiedene Metallfolien.

[0028] Die anorganischen Füllstoffe können entweder einfach oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Der faserförmige Füllstoff, insbesondere die Kombination einer Glasfaser mit einem pulverigen und/oder plattenförmigen Füllstoff, ist zum Erhalt einer hervorragenden mechanischen Festigkeit, Maßgenauigkeit, hervorragender elektrischer Eigenschaften etc. wünschenswert.

[0029] Bei der Verwendung dieser Füllstoffe ist es wünschenswert, bei Bedarf ein Bindemittel oder ein Mittel zur Oberflächenbehandlung zu verwenden. Beispiele für die Bindemittel und Mittel zur Oberflächenbehandlung umfassen funktionelle Verbindungen wie Epoxyverbindungen, Isocyanatverbindungen, Silanverbindungen und Titanatverbindungen. Diese Verbindungen werden für die obige Oberflächenbehandlung oder zum Binden der Füllstoffe verwendet, oder sie werden alternativ bei der Herstellung des Materials zugegeben.

[0030] Die Menge des anorganischen Füllstoffs beträgt in der vorliegenden Erfindung 0 bis 150 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile des Polyesterharzes (A). Wenn die Menge des anorganischen Füllstoffs 150 Gew.-Teile übersteigt, wird das Formverfahren schwierig, und es wird ein Problem hinsichtlich der mechanischen Festigkeit der Formteile verursacht. Die Menge des funktionellen Mittels zur Oberflächenbehandlung beträgt 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den anorganischen Füllstoff.

[0031] Das thermoplastische Harzmaterial der vorliegenden Erfindung kann bekannte Substanzen wie Stabilisatoren, z. B. Oxidationsschutzmittel und Ultraviolett-Absorptionsmittel, Antistatikmittel, flammhemmende Mittel, farbgebende Mittel, z. B. Farbstoffe und Pigmente, Gleitmittel, Kristallisationsbeschleuniger und Keimbildner enthalten, die thermoplastischen Harzen und thermohärtenden Harzen gewöhnlich zugegeben werden, um in Abhängigkeit von deren Zweck gewünschte Eigenschaften zu verleihen.

[0032] Das thermoplastische Harzmaterial der vorliegenden Erfindung kann leicht mittels eines Verfahrens und mit einer Vorrichtung hergestellt werden, die gewöhnlich zur Herstellung von Harzzusammensetzungen des Standes der Technik verwendet werden. Zum Beispiel kann das Material hergestellt werden durch 1) ein Verfahren, bei dem die Komponenten miteinander vermischt werden, die resultierende Mischung mit einem Einschnecken-Extruder oder Doppelschnecken-Extruder unter Bildung von Pellets geknetet und extrudiert wird und das Material dann aus den Pellets hergestellt wird, 2) ein Verfahren, bei dem Pellets mit verschiedenen

Zusammensetzungen auf einmal hergestellt werden, vorbestimmte Mengen der Pellets zusammengemischt werden und die resultierende Mischung geformt wird, wodurch die Formteile mit der vorgesehenen Zusammensetzung erhalten werden, oder 3) ein Verfahren, bei dem eine oder mehrere der Komponenten der Spritzgießmaschine direkt zugeführt werden. Weiterhin ist es bevorzugt, dass ein Teil der Harzkomponenten fein pulverisiert wird, bevor er mit anderen Komponenten vermischt wird, damit eine homogene Mischung der Komponenten erhalten wird.

Beispiele

[0033] Die folgenden Beispiele, die keinesfalls die Erfindung einschränken, soweit sie die Aufgabe nicht ändern, veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter. In den Beispielen wurden die Eigenschaften mittels der unten beschriebenen Methoden bestimmt.

① Zugfestigkeit und Dehnung:

[0034] Die Zugfestigkeit und die Dehnung wurden gemäß ASTM D-638 bestimmt.

② Dauerfestigkeit in der Wärme und Schmelzbeständigkeit:

[0035] Ein Testharz wurde abgemessen und 30 min lang bei einer Zylindertemperatur von 260°C oder 280°C für Polyethylenterephthalat in eine Spritzgießmaschine IS 80 von der Toshiba Kikai Co., Ltd., eingebracht. Er wird zu einem Stück zum Testen der Zugfestigkeit formgepresst, und seine Zugfestigkeit wird nach ASTM D-638 auf die Dauerfestigkeit in der Wärme oder Schmelzbeständigkeit getestet.

③ Brennbarkeitstest (UL-94):

[0036] Die Brennbarkeits- und Tropfeigenschaften des Harzes wurde an 5 Teststücken (Dicke: 1/32 inch) nach dem Verfahren von Subject 94 (UL 94) der Underwriters Laboratories Inc. getestet.

④ Temperatur der Durchbiegung unter Belastung:

[0037] Die Temperatur der Durchbiegung unter Belastung wurde nach ASTM D-648 bestimmt.

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1 bis 9

[0038] Die in den "Beispielen" in den Tabellen 1 und 3 und auch in den "Vergleichsbeispielen" in den Tabellen 2 und 4 aufgeführten Materialien wurden aus den Materialien mit den in Tabelle 5 aufgeführten Eigenschaften hergestellt. Die Eigenschaften der erhaltenen Materialien wurden dahingehend ausgewertet, dass die in den Tabellen aufgeführten Ergebnisse erhalten wurden. Die Materialien wurden wie unten dargestellt hergestellt.

<Verfahren zur Synthetisierung von Phosphinsäureverbindungen>

Herstellung von Aluminium-1,2-ethylmethylphosphinat (B-1)

[0039] 2106 g (19,5 mol) Ethylmethylphosphinsäure wurden in 6,5 l Wasser gelöst. 507 g (6,5 mol) Aluminiumhydroxid wurden unter heftigem Rühren zu der erhaltenen Lösung gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde auf 85°C erwärmt. Die Mischung wurde dann insgesamt 65 h lang bei 80 bis 90°C gerührt, dann auf 60°C abgekühlt und unter Absaugen filtriert. Nach dem Trocknen der Mischung in einem Vakuum-Trockenschrank bei 120°C bis zur Massenkonstanz wurden 2140 g eines feinen Pulvers erhalten, das bei einer Temperatur von 300°C oder darunter nicht schmolz. Ausbeute: 95%, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Herstellung von Calcium-1,3-ethan-1,2-bismethylphosphinat (B-2)

[0040] 325,5 g (1,75 mol) Ethan-1,2-bismethylphosphinsäure wurden in 500 ml Wasser gelöst. In 1 h wurden 129,5 g (1,75 mol) Calciumhydroxid unter heftigem Rühren zur resultierenden Lösung gegeben. Die erhaltene Mischung wurde mehrere Stunden lang bei 90 bis 95°C gerührt, abgekühlt und unter Absaugen filtriert. Das so erhaltene Produkt wurde in einem Vakuum-Trockenschrank bei 150°C getrocknet, wodurch 335 g des vorgesehenen Produkts erhalten wurden, das bei einer Temperatur von 380°C oder darunter nicht geschmolzen war. Ausbeute: 85%, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

[0041] Andere in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendete Harze und Stickstoffverbindungen sind

in Tabelle 5 aufgeführt.

<Verfahren zur Herstellung von Pellets>

[0042] Vorbestimmte Mengen der Komponenten (B) und (C) und des Fluorharzes wurden in das Polyesterharz (A) eingearbeitet, und sie wurden mit einem V-Mischer kontinuierlich gemischt. Die erhaltene Mischung wurde mit einem Doppelschnecken-Extruder mit einem Durchmesser von 30 mm bei einer Kolbentemperatur von 260°C schmelzgeknetet, während eine vorbestimmte Menge einer Glasfaser von der Seite her zugeführt wurde. Durch die Düse ausgetragene Stränge wurden abgekühlt und geschnitten, wodurch Pellets erhalten wurden.

Tabelle 1

Bsp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Thermoplastisches Polyesterharz (A) (Gew.-Teile)	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PET1 100	PET1 100
Phosphinsäure-, Diphosphinsäure-Verbindung (B) (Gew.-Teile)	B-2 12	B-2 10	B-1 8	B-1 12	B-1 5	B-1 15	B-1 10	B-2 9
Stickstoffverbindung (C) (Gew.-Teile)	C-2 5	C-2 10	C-3 25	C-3 5	C-4 15	C-1 2	C-2 10	C-2 3
Fluorharz								0,8
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Zugfestigkeit (MPa)	48	50	54	49	48	51	53	47
Zugfestigkeit nach einer Aufbewahrung in der Wärme (MPa)	47	51	53	47	46	38	53	48

Tabelle 2

Bsp.	1	2	3	4	5	6
Thermoplastisches Polyesterharz (A) (Gew.-Teile)	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100	PBT1 100
Phosphinsäure-, Diphosphinsäure-Verbindung (B) (Gew.-Teile)	—	B-1 15	B-2 15	B-1 20	—	B-1 8
Stickstoffverbindung (C) (Gew.-Teile)	—	—	C-1 0,5	—	C-2 35	C-2 40
UL-94	HB	V-2	V-2	V-2	HB	V-0
Zugfestigkeit (MPa)	50	49	51	54	39	36
Zugfestigkeit nach einer Aufbewahrung in der Wärme (MPa)	51	49	42	53	32	30

Tabelle 3

Bsp.	1	2
Thermoplastisches Polyesterharz (A) (Gew.-Teile)	PBT1 100	PBT2 100
Phosphinsäure-, Diphosphinsäure-Verbindung (B) (Gew.-Teile)	B-1 20	B-1 25
Stickstoffverbindung (C) (Gew.-Teile)	C-2 10	C-4 20
Glasfaser (Gew.-Teile)	60	60
UL-94	V-0	V-0
Zugfestigkeit (MPa)	142	156
Zugfestigkeit nach einer Aufbewahrung in der Wärme (MPa)	138	145
Temperatur der Durchbiegung unter Belastung (°C)	220	248

Tabelle 4

Bsp.	1	2	3
Thermoplastisches Polyesterharz (A) (Gew.-Teile)	PBT2 100	PBT2 100	PBT2 100
Phosphinsäure-, Diphosphinsäure-Verbindung (B) (Gew.-Teile)	B-1 20	B-1 25	B-2 50
Stickstoffverbindung (C) (Gew.-Teile)		C-2 50	
Glasfaser (Gew.-Teile)	60	60	60
UL-94	V-2	V-0	V-0
Zugfestigkeit (MPa)	158	115	142
Zugfestigkeit nach einer Aufbewahrung in der Wärme (MPa)	148	98	139
Temperatur der Durchbiegung unter Belastung (°C)	219	248	220

Tabelle 5

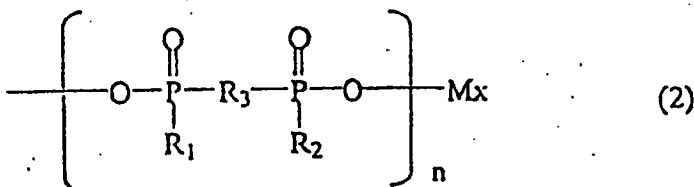
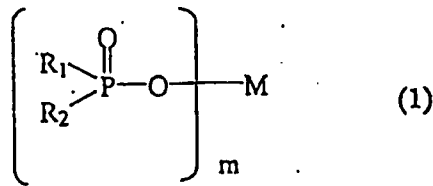
(A)	PBT1	Polybutylenterephthalat mit einer Grenzviskosität von 1,0 dl/g
	PBT2	Polybutylenterephthalat mit einer Grenzviskosität von 0,7 dl/g
	PET1	Polyethylenterephthalat mit einer Grenzviskosität von 0,8 dl/g
	PET2	Polyethylenterephthalat mit einer Grenzviskosität von 0,5 dl/g
(C)	C-1	Melamin (ein Produkt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
	C-2	Melamincyanurat (MC-610; ein Produkt der Nissan Chemical Industries, Ltd.)
	C-3	Melaminborat
	C-4	Melamin/Formaldehyd-Kondensat
Fluorharz		Polytetrafluorethylen

Patentansprüche

1. Flammhemmende, thermoplastische Polyesterharz-Zusammensetzung, umfassend:

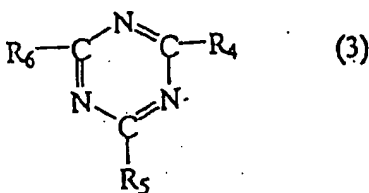
(A) 100 Gew.-Teile eines thermoplastischen Polyesterharzes

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile wenigstens eines durch die Formel (1) wiedergegebenen Phosphinsäuresalzes, eines durch die Formel (2) wiedergegebenen Diphosphinsäuresalzes und ein Polymer davon



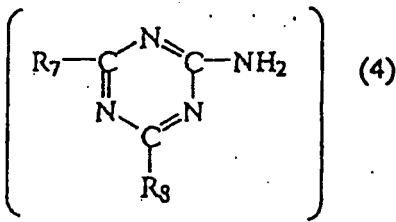
wobei R_1 und R_2 jeweils eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder Phenylgruppe darstellen, R_3 eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, Arylen-, Alkylarylen- oder Arylalkylengruppe darstellt, M ein Calciumion oder ein Aluminiumion darstellt, m 2 oder 3 darstellt, n 1 oder 3 darstellt und X 1 oder 2 darstellt und (C) 1 bis 35 Gew.-Teile einer stickstoffhaltigen organischen Substanz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

① einer durch die Formel (3) dargestellten Verbindung:



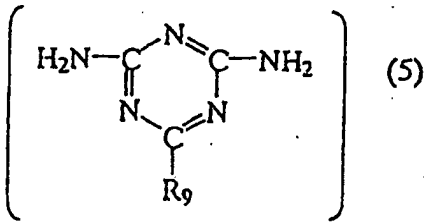
wobei R_4 , R_5 und R_6 gleich oder verschieden voneinander sein können und ein Wasserstoffatom, eine Amino-Gruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen können;

② ein Salz einer durch die Formel (4) dargestellten Verbindung und einer Säure:



wobei R₇ und R₈ gleich oder verschieden voneinander sein können und ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen können, und

③ ein Polykondensat einer durch Formel (5) dargestellten Verbindung und Formaldehyd:



wobei R₉ ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, eine Arylgruppe oder eine Oxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die stickstoffhaltige organische Substanz (C) Melamin ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die stickstoffhaltige organische Substanz (C) Melamincyanurat ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die stickstoffhaltige organische Substanz (C) ein Polykondensat von Melamin und Formaldehyd ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polyesterharz (A) ein Polybutylenterephthalatharz mit einer Grenzviskosität von 0,5 bis 1,3 dl/g ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polyesterharz (A) ein Polyethylenterephthalatharz mit einer Grenzviskosität von 0,5 bis 1,3 dl/g ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen