



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 36 143 T2** 2007.04.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 359 187 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 36 143.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 016 403.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.10.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 67/00** (2006.01)

C08K 3/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

27380196 **16.10.1996** **JP**

34432596 **24.12.1996** **JP**

34895096 **26.12.1996** **JP**

10989897 **25.04.1997** **JP**

10989997 **25.04.1997** **JP**

11239897 **30.04.1997** **JP**

(73) Patentinhaber:

Toray Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Yamauchi, Kouji Toray Shataku A-1-2, Nagoya-shi,

Aichi 458-0044, JP; Matsuoka, Hideo,

Ichinomiya-shi, Aichi 491-0835, JP; Matsumoto,

Hideki Sanctus Yagoto 305, Nagoya-shi, Aichi

468-0069, JP; Inoue, Toshihide, Ichinomiya-shi,

Aichi 491, JP

(54) Bezeichnung: **Flammhemmende Harzzusammensetzung**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammhemmende Harzzusammensetzung unter Verwendung eines flammhemmenden Mittels, das nicht auf Halogen basiert. Genauer gesagt betrifft vorliegende Erfindung eine flammhemmende Harzzusammensetzung, die über ausgezeichnete Flammhemmung, mechanische Eigenschaften, Nasshitzebeständigkeit und elektrische Eigenschaften verfügt und für mechanische Bauteile, elektrische und elektronische Bauteile, Kraftfahrzeugteile, Gehäuse und andere Teile von beispielsweise Büromaschinen oder elektrischen Haushaltsgeräten geeignet ist.

[0002] Thermoplastische Harze, wie z.B. Polyesterharze, Polyamidharze und ABS-Harze, werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften als Spritzgussmaterialien auf einer Reihe von Gebieten, wie z.B. als mechanische Bauteile, elektrische und elektronische Bauteile, Kraftfahrzeugteile, Büromaschinen und elektrische Haushaltsgeräte, eingesetzt. Diese thermoplastischen Harze sind jedoch inhärent entzündlich, und wenn sie als Industriematerialien verwendet werden, müssen sie zusätzlich zu einem ausgewogenen Verhältnis an physikalischen Eigenschaften häufig flammensicher, d.h. flammhemmend sein. Speziell die Flammhemmung betreffend ist es in den letzten Jahren erforderlich geworden, dass dünne Formteile hohe Flammhemmung aufweisen, da Formteile geringere(s) Gewicht und Größe, folglich auch geringere Dicke aufweisen.

[0003] Thermoplastischen Harzen wird im Allgemeinen Flammhemmung verliehen, indem eine organische Verbindung auf Halogenbasis als Flammverzögerer und eine Antimonverbindung als Flammhemmungshilfsmittel in das Harz compounding werden. Bei diesem Verfahren kommt es bei Bränden jedoch zu starker Rauchentwicklung.

[0004] Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren der Wunsch nach Verwendung eines Flammverzögerers, der frei von jeglichen Verbindungen auf Halogenbasis ist, immer stärker.

[0005] Zur Herstellung eines thermoplastischen Harzes ohne Verwendung jeglicher Flammverzögerer auf Halogenbasis ist es weit verbreitet, eine hydratisierte Metallverbindung, wie z.B. Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, zuzusetzen. Damit jedoch zufrieden stellende Flammhemmung erzielt werden kann, muss die hydratisierte Metallverbindung in solcher Menge zugesetzt werden, dass dabei die harzeigenen Eigenschaften nachteilig verschlechtert werden.

[0006] Als Verfahren zur Herstellung eines Flammverzögerers für brennbare Harze ohne Verwendung solcher hydratisierter Metallverbindung ist die Verwendung von rotem Phosphor beispielsweise in den JP-A-60-168758, JP-A-61-219706, JP-A-63-089567, JP-A-01-129061, JP-A-02-169666, JP-A-03-197553, JP-A-06-009887, JP-A-06-145504 und JP-A-06-263983 beschrieben. Obwohl diese Veröffentlichungen ein Flammhemmverfahren durch Zusatz von rotem Phosphor zu einem brennbaren Harz, beispielsweise Zusatz von rotem Phosphor zu PET, offenbaren, ist darin keine Offenbarung der Verwendung einer Kombination aus einem flüssigkristallinen Polyester mit einer spezifischen Struktur und rotem Phosphor zu finden. Obwohl die durch diese Verfahren erhaltenen Harzzusammensetzungen ausgezeichnete Flammhemmung aufweisen, wenn die daraus erhaltenen Formteile 1,6 mm (1/16") dick sind, verfügen sie darüber hinaus im Gegensatz zu dem in letzten Jahren für Harze geltenden Erfordernis nicht über ausreichende Flammhemmung, wenn die daraus erhaltenen Formteile 0,8 mm (1/32") dünn sind. Diese Harzzusammensetzungen weisen außerdem dahingehend Probleme auf, als sie aufgrund des enthaltenen Flammverzögerers über schlechtere mechanische Eigenschaften verfügen und der Flammverzögerer während einer Trockenhitze- oder Nasshitzebehandlung ausblutet, was die elektrischen Kontakte von Verbindungen kontaminiert.

[0007] Die vorliegende Erfindung behandelt das Problem der Bereitstellung einer flammhemmenden Harzzusammensetzung, die einen Flammverzögerer enthält, der nicht auf Halogen basiert, und ungeachtet dessen, ob es zu einem 1,6 mm (1/16") dicken oder einem 0,8 mm (1/32") dünnen Produkt geformt ist, hohe Flammhemmung, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, Nasshitzebeständigkeit, Schlagzähigkeit und elektrische Eigenschaften aufweist und sich für mechanische Bauteile, elektrische und elektronische Bauteile, Kraftfahrzeugteile sowie Gehäuse und andere Teile von Büromaschinen oder elektrischen Haushaltsgeräten eignet.

[0008] In einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung Folgendes bereit.

(1) Eine flammhemmende Zusammensetzung, die 100 Gewichtsteile der nachstehenden Komponente (B) und 0,01 bis 30 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C) umfasst, worin Komponente (B) ein thermoplastisches Harz ist, das folgende Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst:



worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

(2) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Zusammensetzung, die 100 Gewichtsteile eines thermoplastischen Harzes (B), das nachstehende Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, und 0,01 bis 10 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C) umfasst.



worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

(3) Oben unter (1) oder (2) definierte flammhemmende Zusammensetzungen, worin das thermoplastische Harz (B) vorzugsweise aus den Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) besteht.

(4) Eine oben unter (2) oder (3) angeführte flammhemmende Zusammensetzung, worin das thermoplastische Harz (B) die Strukturkomponenten (I) und (II), bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), in einer Menge von zusammen 77 bis 93 Mol-%, die Strukturkomponente (III), bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), in einer Menge von 23 bis 7 Mol-% und die Strukturkomponente (IV) in einer Menge enthält, die hinsichtlich Molanzahl im Wesentlichen der Gesamtmenge der Strukturkomponenten (II) und (III) entspricht.

(5) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, worin der rote Phosphor mit einem wärmehärtbaren Harz überzogen ist.

(6) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, worin die elektrische Leitfähigkeit des roten Phosphors 0,1 bis 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt, wobei sich die elektrische Leitfähigkeit auf jene eines Extrakts bezieht, der durch Zugabe von 100 ml reinem Wasser zu 5 g rotem Phosphor, 100-stündiges Behandeln des Gemischs bei 121 °C, Abfiltrieren des roten Phosphors und Verdünnen des Filtrats auf 250 ml erhalten wird.

(7) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, die zudem ein Metalloxid enthält.

(8) Eine oben unter (7) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, worin das Metalloxid eine

oder mehrere von Cadmiumoxid, Zinkoxid, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Eisen(II)-oxid, Eisen(III)-oxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid und Titanoxid ausgewählte Metalloxidkomponente(n) ist.

(9) Eine oben unter (8) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, worin das Metalloxid Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid oder Titanoxid ist.

(10) Eine wie oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, die zudem einen Füllstoff enthält.

(11) Eine oben unter (10) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, worin der Füllstoff Glasfasern sind.

(12) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, die zudem ein Harz auf Fluorbasis enthält.

(13) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, die zudem einen Stabilisator auf Basis von sterisch gehindertem Phenol enthält.

(14) Eine oben unter (1) dargelegte flammhemmende Harzzusammensetzung, die zudem ein Salz enthält, das aus einer Verbindung auf Triazinbasis und Cyanursäure oder Isocyanursäure gebildet ist.

(15) In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Formteil bereit, das eine flammhemmende Harzzusammensetzung umfasst, die 100 Gewichtsteile der nachstehenden Komponente (B) und 0,01 bis 30 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C) umfasst, worin Komponente (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht:



worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

(16) Ein oben unter (15) dargelegtes Formteil, worin das Formteil aus mechanischen Bauteilen, elektrischen und elektronischen Bauteilen, Kraftfahrzeugteilen, Gehäusen für Büromaschinen, Gehäusen für elektrische Haushaltsgeräte, Büromaschinenteilen und elektrischen Haushaltsgeräteteilen ausgewählt ist.

(17) In einem dritten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer flammhemmenden Harzzusammensetzung bereit, das folgende Schritte umfasst: Schmelzkneten eines Teils der nachstehenden Komponente (B) und von rotem Phosphor (C), um eine Zusammensetzung (1) mit einem hohen Gehalt an rotem Phosphor herzustellen, sowie Schmelzkneten der Restmenge der Komponente (B) und von Zusammensetzung (1) mit hohem Gehalt an rotem Phosphor mittels eines Doppelschneckenextruders, wobei (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht:



worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

[0009] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung detaillierter beschrieben.

[0010] Die flammhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst 100 Gewichtsteile der nachstehenden Komponente (B) und 0,01 bis 30 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C), wobei (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht:



worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

[0011] In der vorliegenden Erfindung wurde herausgefunden, dass, wenn ein thermoplastisches Harz mit einer spezifischen, durch Komponente (B) ausgedrückten Struktur und roter Phosphor (C) zusammen verwendet werden, Flammhemmung erzielt werden kann, indem eine spezifisch geringe Menge an rotem Phosphor eingesetzt wird, und eine flammhemmende Harzzusammensetzung erhalten werden kann, die über ausgezeichnete(s) Verfärbungsbeständigkeit, Hitzebeständigkeit und Fließvermögen verfügt.

[0012] Die Komponente (B) der vorliegenden Erfindung ist ein thermoplastisches Harz, das folgende Strukturformeln (I), (II), (III) und (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, d.h. ein flüssigkristalliner Polyester.



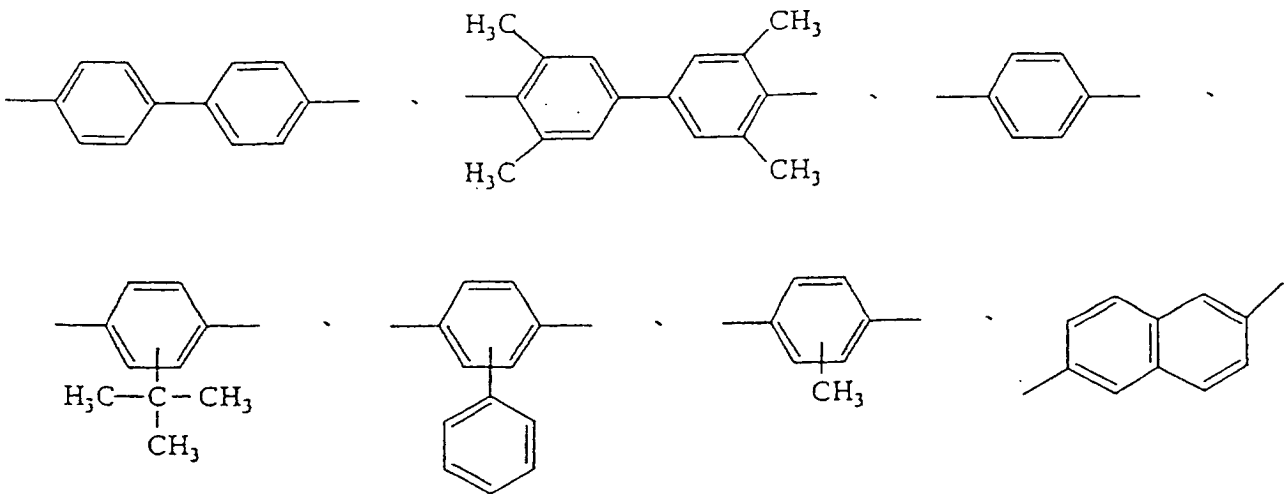
worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

[0013] Der flüssigkristalline Polyester, dessen Strukturkomponenten durch obige Formeln (I) bis (IV) dargestellt sind, wird nachstehend spezifischer beschrieben.

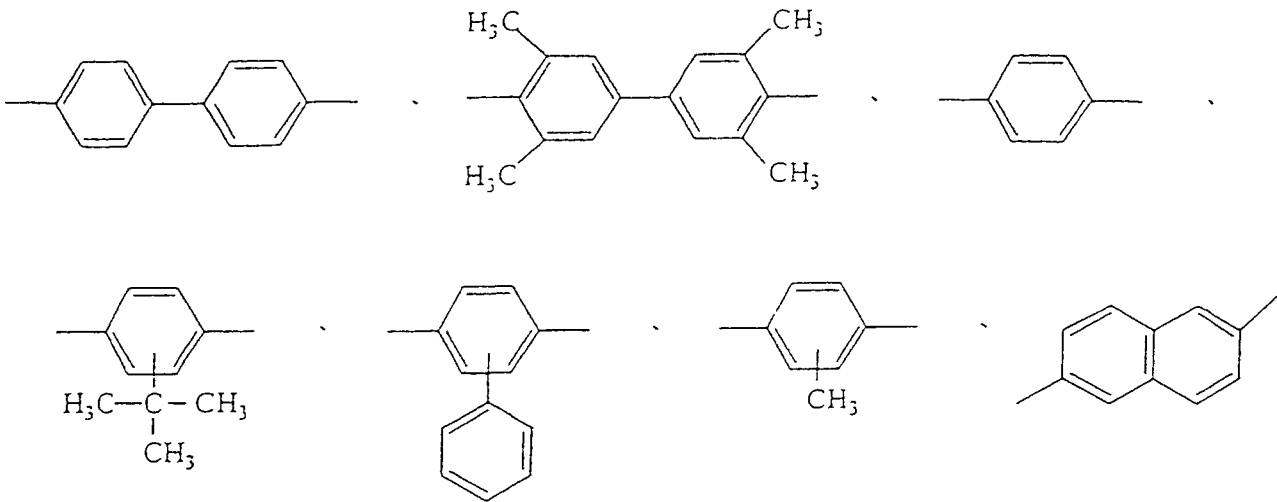
[0014] Die Strukturkomponente (I) ist eine von einer aromatischen Hydroxycarbonsäure ableitbare Strukturkomponente. Die Strukturkomponente (II) ist eine von einem aromatischen Diol ableitbare Strukturkomponente. Die Strukturkomponente (III) ist eine von Ethylenglykol ableitbare Strukturkomponente. Die Strukturkomponente (IV) ist eine von einer aromatischen Dicarbonsäure ableitbare Strukturkomponente.

[0015] Dabei kann die Hydroxycarbonsäure eine oder mehrere von 4,4'-Hydroxybiphenylcarbonsäure, p-Hydroxybenzoesäure, 2,6-Hydroxynaphthalincarbonsäure, dem Produkt der t-Butyl-Substitution von p-Hydroxybenzoesäure, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-hydroxybiphenylcarbonsäure und dem Produkt der Phenyl-Substitution von p-Hydroxybenzoesäure sein. Das aromatische Diol kann eines oder mehrere von 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Hydrochinon, 2,6-Dihydroxynaphthalin, t-Butylhydrochinon, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl und Phenylhydrochinon sein. Die aromatische Dicarbonsäure kann eine oder mehrere von Terephthalsäure, 4,4'-Diphenylcarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,2-Bis(phenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure und 1,2-Bis(2-chlorphenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure sein.

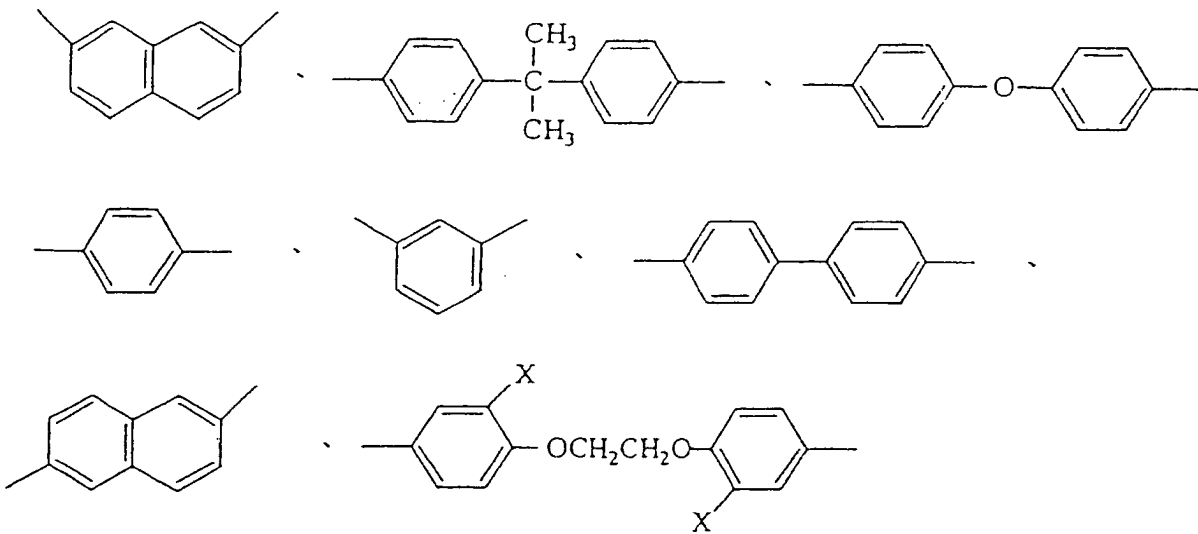
[0016] In den obigen Formeln kann R1 für Folgendes stehen:



R2 für Folgendes stehen:



und R3 für Folgendes stehen:

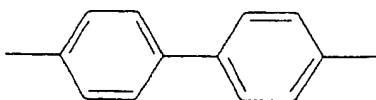


worin X für ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom steht.

[0017] Oben wird hinsichtlich Flammhemmung, Verfärbungsbeständigkeit, Hitzebeständigkeit und Fließvermögen besonders bevorzugt, dass R1 für Folgendes steht:



R2 für Folgendes steht:



und R3 für Folgendes steht:



[0018] Die in vorliegender Erfindung vorzugsweise verwendete Komponente (B) ist ein Copolymer, das aus den obigen Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) besteht, wobei die copolymerisierten Mengen der Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) vorzugsweise wie nachstehend beschrieben sind.

[0019] Die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I) und (II) beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der

Strukturkomponenten (I), (II) und (III), vorzugsweise 77 bis 93 Mol-%, noch bevorzugter 75 bis 90 Mol-%. Die Menge der Strukturkomponente (III) beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), vorzugsweise 23 bis 7 Mol-%, noch bevorzugter 23 bis 7 Mol-%. Wenn die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I) und (II) einen zu großen Anteil der Gesamtmenge der Strukturformeln (I), (II) und (III) ausmacht, nimmt das Fließvermögen tendenziell ab, und es kann während der Polymerisation zu Verfestigung kommen. Wenn der Anteil zu gering ist, werden die Hitzebeständigkeit und auch die Flammhemmung des Polymers selbst tendenziell schlechter. Das Molverhältnis zwischen den Strukturkomponenten (I) und (II), d.h. [(I):(II)], beträgt hinsichtlich Hitzebeständigkeit und Fließvermögen vorzugsweise 75:25 bis 95:5, noch bevorzugter 78:22 bis 93:7.

[0020] Zusätzlich zu den Strukturkomponenten (I) bis (IV) können eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. 3,3'-Diphenyldicarbonsäure oder 2,2'-Diphenyldicarbonsäure, eine aliphatische Dicarbonsäure, wie z.B. Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Dodecandionsäure, eine alicyclische Dicarbonsäure, wie z.B. Hexahydroterephthalsäure, ein aromatisches Diol, wie z.B. Chlorhydrochinon, 3,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, ein aliphatisches oder allzyklisches Diol, wie z.B. 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandimethanol, eine aromatische Hydroxycarbonsäure, wie z.B. m-Hydroxybenzoesäure oder 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, oder p-Aminophenol oder p-Aminobenzoessäure in ausreichend geringer Menge copolymerisiert werden, um die durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellten gewünschten Eigenschaften nicht zu beeinträchtigen.

[0021] Das Verfahren zur Herstellung der in vorliegender Erfindung verwendeten Komponente (B) unterliegt keinen speziellen Einschränkungen, womit beliebige der bekannten Polyesterpolykondensationsverfahren angewandt werden können.

[0022] Beispielsweise können die folgenden Verfahren zur Herstellung der Komponente (B) vorzugsweise herangezogen werden.

(1) Ein Diacylierungsprodukt einer aromatischen Dihydroxyverbindung, wie z.B. p-Acetoxybenzoesäure, 4,4'-Diacetoxybiphenyl oder Diacetoxybenzol, eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Terephthalsäure, und ein Polymer oder Oligomer eines Polyesters, wie z.B. Polyethylenterephthalat oder der Bis(β -hydroxyethyl)ester einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. Bis(β -hydroxyethyl)terephthalat, werden einer Polykondensationsreaktion unter Abspaltung von Essigsäure unterzogen, um Komponente (B) herzustellen.

(2) Eine aromatische Hydroxycarbonsäure, wie z.B. p-Hydroxybenzoesäure oder 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, eine aromatische Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Hydrochinon, eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, ein Polymer oder Oligomer eines Polyesters, wie z.B. Polyethylenterephthalat oder der Bis(β -hydroxyethyl)ester einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. Bis(β -hydroxyethyl)terephthalat werden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Hydroxygruppen-Acylierungsmittel einer Polykondensationsreaktion unter Abspaltung von Essigsäure unterzogen, um Komponente (B) herzustellen.

[0023] Diese Polykondensationsreaktionen laufen sogar ohne Katalysator ab, wobei jedoch ein allgemein bekannter Polykondensationskatalysator für kristalline Harze, wie z.B. Kaliumacetat, Natriumacetat, Zinn(II)-acetat, Tetrabutyltitanat oder Antimontrioxid, eingesetzt werden kann.

[0024] Die Schmelzviskosität des in vorliegender Erfindung verwendeten kristallinen Harzes beträgt vorzugsweise 1 bis 2.000 Pa·s (10 bis 20.000 Poise), noch bevorzugter 2 bis 1.000 Pa·s (20 bis 10.000 Poise).

[0025] Die Schmelzviskosität wird beim Schmelzpunkt (T_m) + 10 °C bei einer Scherrate von 1.000 (1/s) unter Verwendung eines Koka-Durchflussmessers gemessen.

[0026] Der Schmelzpunkt (T_m) bezieht sich in diesem Fall auf die Temperatur des endothermen Peaks (T_{m2}), die beobachtet wird, wenn die Temperatur des endothermen Peaks (T_{m1}) mittels Differentialthermoanalyse gemessen wird, die wiederum beobachtet wird, wenn das hergestellte Polymer mit einer Rate von 20 °C/min von Raumtemperatur weg erhitzt wird, bei einer Temperatur von $T_{m1} + 20$ °C 5 Minuten lang gehalten wird, einmal mit einer Rate von 20 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt wird und erneut mit einer Rate von 20 °C/min erhitzt wird.

[0027] Wenn ein Metallphosphat, Metallphosphit oder Metallhypophosphit zum thermoplastischen Harz (B), das aus den erfindungsgemäßen Strukturkomponenten (I) bis (IV) besteht, zugesetzt wird, kann die Verfärbung von rotem Phosphor verhindert und darüber hinaus die Widerstandsstabilität erhöht werden. Das Metallphosphat, Metallphosphit oder Metallhypophosphit kann aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen und

Übergangsmetallsalzen von Phosphorsäure, phosphoriger Säure und hypophosphoriger Säure, beispielsweise Lithiumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Bariumphosphat, Aluminiumphosphat, Manganphosphat, Lithiumphosphit, Kaliumphosphit, Natriumphosphit, Calciumphosphit, Magnesiumphosphit, Bariumphosphit, Aluminiumphosphit, Manganphosphit, Lithiumhypophosphit, Kaliumhypophosphit, Natriumhypophosphit, Calciumhypophosphit, Magnesiumhypophosphit, Bariumhypophosphit, Aluminiumhypophosphit und Manganhypophosphit ausgewählt sein. Darunter wird Natriumhypophosphit besonders bevorzugt.

[0028] Die Menge des in vorliegender Erfindung verwendeten Metallphosphats, Metallphosphits oder Metallhypophosphits beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das aus den Strukturkomponenten (I) bis (IV) besteht, 0,001 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,02 bis 1 Gewichtsteile.

[0029] Wenn zumindest eine aus den Metallphosphaten, Metallphosphiten und Metallhypophosphiten ausgewählte Verbindung zugesetzt wird, wenn das thermoplastische Harz (B) polymerisiert wird, können Farbton und Hitzebeständigkeit wirksam verbessert werden.

[0030] Beispielsweise kann eine aromatische Hydroxycarbonsäure, wie z.B. p-Hydroxybenzoesäure oder 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, eine aromatische Dihydroxyverbindung, wie z.B. 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Hydrochinon, eine aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, sowie ein Polymer oder Oligomer eines Polyesters, wie z.B. Polyethylterephthalat oder der Bis(β -hydroxyethyl)ester einer aromatischen Dicarbonsäure, wie z.B. Bis(β -hydroxyethyl)terephthalat, zur Entfernung von Essigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Hydroxygruppen-Acylierungsmittel nach Zugabe zumindest einer aus Metallphosphaten, Metallphosphiten und Metallhypophosphiten ausgewählten Verbindung einer Polykondensationsreaktion unterzogen werden, um Komponente (B) herzustellen.

[0031] Der in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete rote Phosphor (C) wird nachstehend beschrieben.

[0032] Roter Phosphor (C) ist als solcher instabil und löst sich durch allmähliche Reaktion mit Wasser allmählich darin. Folglich kann vorzugsweise roter Phosphor verwendet werden, der zur Verhinderung dieses Phänomens behandelt ist. Roter Phosphor kann zu diesem Zweck beispielsweise folgendermaßen behandelt werden: durch Überführung von rotem Phosphor in feine Körner, und zwar ohne Zermahlen desselben, damit auf den Oberflächen der roten Phosphorkörner keine Mahlf lächen gebildet werden, die mit Wasser und Sauerstoff hochreaktiv sind; oder durch Zusatz einer geringen Menge an Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid zum roten Phosphor, um die Oxidation von rotem Phosphor katalytisch zu hemmen; oder durch Überziehen des roten Phosphors mit Paraffin oder Wachs, um seinen Kontakt mit Feuchtigkeit zu verhindern; oder durch Vermischen des roten Phosphors mit ϵ -Caprolactam oder Trioxan zu seiner Stabilisierung; oder durch Überziehen des roten Phosphors mit einem Harz auf Phenolbasis, Melaminbasis, Epoxybasis, auf Basis ungesättigter Polyester oder mit einem anderen wärmehärtbaren Harz zu seiner Stabilisierung; oder durch Behandeln des roten Phosphors mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes von beispielsweise Kupfer, Nickel, Silber, Eisen, Aluminium oder Titan, damit eine Metallphosphorverbindung auf den Oberflächen der roten Phosphorkörner zur Stabilisierung ausfällt; oder durch Überziehen des roten Phosphors beispielsweise mit Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Titanhydroxid oder Zinkhydroxid; oder durch Überziehen der Oberflächen der roten Phosphorkörner durch chemisches Plattieren mit beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan oder Zinn; oder durch eine Kombination dieser Verfahren. Vorzugsweise kann der rote Phosphor durch Überführung des roten Phosphors in feine Körner auf eine Weise erfolgen, dass sich dadurch keine Mahlf lächen auf den Oberflächen der roten Phosphorkörner bilden, oder indem der rote Phosphor mit einem Harz auf Phenolbasis, Melaminbasis, Epoxybasis, auf Basis ungesättigter Polyester oder mit einem anderen wärmehärtbaren Harz überzogen wird; oder indem der roten Phosphor beispielsweise mit Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Titanhydroxid oder Zinkhydroxid überzogen wird. Besonders bevorzugt kann der roten Phosphor durch Überführung des roten Phosphors in feine Körner ohne Bildung von Mahlf lächen auf der Oberfläche des roten Phosphors stabilisiert werden, oder durch Überziehen des roten Phosphors mit einem Harz auf Phenolbasis, Melaminbasis, Epoxybasis, auf Basis ungesättigter Polyester oder mit einem anderen wärmehärtbaren Harz. Unter diesen wärmehärtbaren Harzen kann zur Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit vorzugsweise ein wärmehärtbares Harz auf Phenolbasis oder ein wärmehärtbares Harz auf Epoxybasis verwendet werden, um den roten Phosphor zu überziehen, und besonders bevorzugt kann ein wärmehärtbares Harz auf Phenolbasis zum Überziehen des roten Phosphors verwendet werden.

[0033] Die mittlere Korngröße des in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten roten Phos-

phors beträgt hinsichtlich Flammhemmung und mechanischer Festigkeit des Formteils vorzugsweise 0,01 bis 50 µm, noch bevorzugter 0,1 bis 45 µm, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 µm.

[0034] Die elektrische Leitfähigkeit des in vorliegender Erfindung verwendeten roten Phosphors (C), gemessen mittels Extraktionsbehandlung in heißem Wasser (die elektrische Leitfähigkeit kann durch Zusatz von 100 ml reinem Wasser zu 5 g rotem Phosphor, 100-stündige Extraktionsbehandlung in einem Autoklaven bei 121 °C, Abfiltrieren des roten Phosphors und Verdünnen des Filtrats auf 250 ml gemessen werden), beträgt hinsichtlich Flammhemmung, Nasshitzebeständigkeit, mechanischer Festigkeit und elektrischer Eigenschaften (Kriechstromfestigkeit) des erhaltenen Formteils üblicherweise 0,1 bis 1.000 µS/cm, vorzugsweise 0,1 bis 800 µS/cm, noch bevorzugter 0,1 bis 500 µS/cm.

[0035] Bevorzugte Produkte von rotem Phosphor, die als Körner vertrieben werden, mit einer elektrischen Leitfähigkeit in einem solchen Bereich umfassen "Novaexell 140" und "Novaexell F5", hergestellt von Rinkagaku Kogyo.

[0036] In einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt die zum thermoplastischen Harz (B), das aus den Strukturformeln (I) bis (IV) besteht, zuzusetzende Menge an rotem Phosphor (C), bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Komponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,06 bis 1 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gewichtsteile.

[0037] Wenn zur Stabilisierung von rotem Phosphor ein Metalloxid zur erfindungsgemäßen flammhemmenden Harzzusammensetzung zugesetzt wird, können beispielsweise die Stabilität während Extrusion und Formen, die Festigkeit und die Hitzebeständigkeit verbessert werden. Die hierin verwendbaren Metalloxide umfassen dabei Cadmiumoxid, Zinkoxid, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Eisen(II)-oxid, Eisen(III)-oxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid und Titanoxid. Davon werden Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid und Titanoxid noch mehr bevorzugt; Titanoxid wird besonders bevorzugt.

[0038] Titanoxid eignet sich nicht nur als Stabilisator von rotem Phosphor, sondern auch zur Verbesserung der Verfärbungsbeständigkeit der erhaltenen Harzzusammensetzung und der Dispergierbarkeit von rotem Phosphor.

[0039] Die Metalloxidmenge beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,1 bis 10 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsteile.

[0040] Die erfindungsgemäße flammhemmende Harzzusammensetzung kann beispielsweise hinsichtlich Festigkeit, Steifheit und Hitzebeständigkeit verbessert werden, indem zusätzlich ein faseriger und/oder körniger Füllstoff zugesetzt wird.

[0041] Die hierin verwendbaren Füllstoffe umfassen faserige (einschließlich Whisker), pulverige, körnige oder plattenartige organische oder anorganische Füllstoffe, wie z.B. Glasfasern, Kohlefasern, aromatische Polyamidfasern, Kaliumtitanatfasern, Aluminiumboratfasern, Gipsfasern, Messingfasern, Edelfahlfasern, Stahlfasern, Keramikfasern, Borfasern, Asbestfasern, Aluminiumoxidfasern, Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Fasern, Graphit, Glimmer, Talk, Silica, Calciumcarbonat, Glasperlen, Glasplättchen, Glasmikroballons, Tonerde, Wolastonit, Titanoxid und Molybdändisulfid. Davon werden Glasfasern, Kohlefasern, Kaliumtitanatfasern, Aluminiumboratfasern, Glimmer und Talk bevorzugt, wobei Glasfasern besonders bevorzugt werden. Diese Füllstoffe können auch mit Haftvermittlern auf Silanbasis, Titanatbasis oder anderen Haftvermittlern oder beliebigen anderen Oberflächenbehandlungsmitteln behandelt werden.

[0042] Die zugesetzte Füllstoffmenge beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, vorzugsweise 5 bis 140 Gewichtsteile, noch bevorzugter 5 bis 100 Gewichtsteile.

[0043] Wenn zur erfindungsgemäßen flammhemmenden Harzzusammensetzung zudem ein Harz auf Fluorbasis zugesetzt wird, kann das Abtropfen von Tröpfchen während des Brennens verhindert werden. Die hierin verwendbaren Harze auf Fluorbasis umfassen Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymere, Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer, Hexafluorpropylen-Propylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid- und Vinylidenfluorid-Ethylen-Copolymere. Davon werden Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copo-

lymere, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer und Polyvinylidenfluorid bevorzugt, wobei Polytetrafluorethylen und Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer besonders bevorzugt werden.

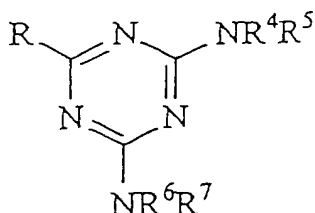
[0044] Die Menge des Harzes auf Fluorbasis beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, hinsichtlich mechanischer Eigenschaften und Formbarkeit üblicherweise 0,01 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,2 bis 1 Gewichtsteile.

[0045] Wenn zur erfindungsgemäßen flammhemmenden Harzzusammensetzung zudem ein Oxidationsstabilisator auf Basis von sterisch gehindertem Phenol zugesetzt wird, können sehr gute mechanische Eigenschaften aufrechterhalten werden. Die hierin verwendbaren Stabilisatoren umfassen beispielsweise Triethylglykol-bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-t-butyl)-4-hydroxyphenyl)propionat], Pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 2,2-Thiodiethylen-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphatdiethylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Bis- oder Tris(3-t-butyl-6-methyl-4-hydroxyphenyl)propan, N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid) und N,N'-Trimethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid).

[0046] In vorliegender Erfindung kann ein solcher Oxidationsstabilisator auf Basis von sterisch gehindertem Phenol je nach Bedarf zugesetzt werden; dabei beträgt die Menge des Oxidationsstabilisators auf Basis von sterisch gehindertem Phenol, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, üblicherweise 0,01 bis 3 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,03 bis 0,5 Gewichtsteile.

[0047] Wenn ein von einer Verbindung auf Triazinbasis und Cyanursäure oder Isocyanursäure gebildetes Salz zusätzlich zur erfindungsgemäßen Zusammensetzung zugesetzt wird, kann die Flammhemmung weiter verstärkt werden. Das Salz einer Verbindung auf Triazinbasis und von Cyanursäure oder Isocyanursäure in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist ein Additionsprodukt, das aus Cyanursäure oder Isocyanursäure und einer Verbindung auf Triazinbasis, üblicherweise in einem Verhältnis von 1:1 (Molverhältnis) oder gegebenenfalls 1:2 (Molverhältnis), besteht. Verbindungen auf Triazinbasis, die mit Cyanursäure oder Isocyanursäure kein Salz bilden sind dabei ausgeschlossen.

[0048] Die hierin verwendbaren Verbindungen auf Triazinbasis umfassen solche, die durch folgende allgemeine Formel (1) dargestellt sind:



[0049] In der allgemeinen Formel (1) sind die R₄, R₅, R₆ und R₇ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe, Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe oder -CONH₂. Die Arylgruppe weist in diesem Fall vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome und die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Die Aralkylgruppe weist vorzugsweise 7 bis 16 Kohlenstoffatome und die Cycloalkylgruppe vorzugsweise 3 bis 15 Kohlenstoffatome auf. Zudem steht R für eine Gruppe -NR₄R₅ oder -NR₆R₇ oder unabhängig davon für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe, Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe, -NH₂ oder -CONH₂. Dabei weist die Arylgruppe vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome und die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Die Aralkylgruppe weist vorzugsweise 7 bis 16 Kohlenstoffatome und die Cycloalkylgruppe vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatome auf.

[0050] R₄, R₅, R₆ und R₇ können jeweils insbesondere ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, p-Toluygruppe, α-Naphthylgruppe, β-Naphthylgruppe, Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, s-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Hydroxymethylgruppe, Methoxymethylgruppe, Benzylgruppe, Cyclopentylgruppe, Cyclohexylgruppe, Cycloheptylgruppe, 2-Methyl-1-pentylgruppe, 4-Methyl-1-cyclohexylgruppe oder Amidogruppe sein. Davon werden ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, Methylgruppe, Hydroxymethylgruppe, Methoxymethylgruppe, Benzylgruppe und Amidogruppe bevorzugt.

[0051] R kann insbesondere eine Aminogruppe, Amidogruppe, Methylaminogruppe, Dimethylaminogruppe, Ethylaminogruppe, Diethylaminogruppe, Mono(hydroxymethyl)aminogruppe, Di(methoxymethyl)aminogruppe, Phenylaminogruppe, Diphenylaminogruppe, ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, p-Toluygruppe, α -Naphthylgruppe, β -Naphthylgruppe, Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, s-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Benzylgruppe, Cyclopentylgruppe, Cyclohexylgruppe, Cycloheptylgruppe, 2-Methyl-1-pentylgruppe oder 4-Methyl-1-cyclohexylgruppe sein. Davon werden ein Wasserstoffatom, eine Aminogruppe, Amidogruppe, Methylgruppe, Mono(hydroxymethyl)aminogruppe, Di(hydroxymethyl)aminogruppe, Mono(methoxymethyl)aminogruppe, Di(methoxymethyl)aminogruppe, Phenylgruppe und Benzylgruppe bevorzugt.

[0052] Die von beliebigen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) und Cyanursäure oder Isocyanursäure gebildeten Salze, die vorzugsweise in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, sind Salze von Melamin, Benzoguanamin, Acetoguanamin, 2-Amido-4,6-diamino-1,3,5-triazin, Mono(hydroxymethyl)melamin, Di(hydroxymethyl)melamin und Tri(hydroxymethyl)melamin. Davon werden Salze von Melamin, Benzoguanamin und Acetoguanamin bevorzugt.

[0053] Das von einer Verbindung auf Triazinbasis und Cyanursäure oder Isocyanursäure gebildete Salz kann ein Pulver sein, das durch Ausbilden einer Wasseraufschlammung eines aus der Verbindung auf Triazinbasis und Cyanursäure oder Isocyanursäure bestehenden Gemischs, ausreichendes Vermischen zur Bildung des Salzes beider Verbindungen in Form von feinen Körnern, Filtrieren der Aufschlammung und Trocknen des Rückstands erhalten wird. Dabei ist das Gemisch kein einfaches Gemisch. Das Salz muss nicht vollkommen rein sein und kann geringe Mengen an nicht umgesetzter Verbindung auf Triazinbasis oder Cyanursäure oder Isocyanursäure enthalten.

[0054] Die mittlere Korngröße des Salzes beträgt hinsichtlich Flammhemmung, mechanischer Festigkeit und Oberflächeneigenschaften des Formteils vorzugsweise 0,01 bis 100 μm , noch bevorzugter 0,1 bis 80 μm , besonders bevorzugt 1 bis 50 μm . Wenn das Salz geringe Dispergierbarkeit aufweist kann auch ein Dispergiermittel, wie z.B. Tris(β -hydroxyethyl)isocyanurat, eingesetzt werden.

[0055] Die Menge des verwendeten Salzes beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, üblicherweise 0,01 bis 40 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,5 bis 20 Gewichtsteile.

[0056] Zudem können ein oder mehrere herkömmliche Additive, wie z.B. Antioxidanzien auf Phosphorbasis, Schwefelbasis oder andere Antioxidanzien, die kein Antioxidans auf Basis von sterisch gehindertem Phenol sind, Wärmestabilisatoren, UV-Absorber, Schmiermittel, Trennmittel und Färbemittel, einschließlich Farbstoffe oder Pigmente ebenfalls zur erfindungsgemäßen flammhemmenden Harzzusammensetzung zugesetzt werden, sofern die gewünschten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht beeinträchtigt werden.

[0057] Eine erfindungsgemäße flammhemmende Harzzusammensetzung kann mittels herkömmlicher allgemein bekannter Verfahren hergestellt werden; beispielsweise durch Zuführen eines thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, von rotem Phosphor (C) und anderen erforderlichen Additiven zu einem Extruder – nach vorherigem Vermischen derselben oder auch nicht – und ausreichendes Schmelzkneten. Vorzugsweise kann zur verbesserten Handhabung und Produktivität ein Verfahren durchgeführt werden, bei dem ein Teil des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, mit rotem Phosphor schmelzgeknetet wird, um eine Harzzusammensetzung (D) mit einem höherem Gehalt an rotem Phosphor herzustellen, als dies in der geplanten flammhemmenden Harzzusammensetzung beabsichtigt ist, sowie Schmelzkneten der Harzzusammensetzung (D) mit höherem Gehalt an rotem Phosphor und anderer gegebenenfalls eingesetzter Additive mit der Restmenge des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht.

[0058] In einem weiteren alternativen Verfahren kann es Folgendermaßen hergestellt werden: Schmelzkneten eines Teils des thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, mit rotem Phosphor und anderen gegebenenfalls verwendeten Additiven, um eine Harzzusammensetzung (D) mit einem höherem Gehalt an rotem Phosphor herzustellen, als dies in der geplanten flammhemmenden Harzzusammensetzung beabsichtigt ist, sowie Schmelzkneten der Harzzusammensetzung (D) mit höherem Gehalt an rotem Phosphor und anderer Additive, die nicht die zur Herstellung der Harzzusammensetzung (D) mit höherem Gehalt an rotem Phosphor verwendeten Additive sind, mit der Restmenge des

thermoplastischen Harzes (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht.

[0059] Wenn die gegebenenfalls zugesetzten Additive bei Herstellung der Harzzusammensetzung (D) mit einem höherem Gehalt an rotem Phosphor, als dies in der geplanten flammhemmenden Harzzusammensetzung beabsichtigt ist, zugesetzt werden, wird bevorzugt, dass die gegebenenfalls verwendeten Additive zuvor mit rotem Phosphor vermischt werden.

[0060] Besonders wenn ein Metalloxid, insbesondere als Stabilisator von rotem Phosphor verwendetes Titanoxid, unter den gegebenenfalls verwendeten Additiven zugesetzt wird, wird das Titanoxid vorzugsweise zugesetzt, wenn die Harzzusammensetzung (D) mit einem höheren Gehalt an rotem Phosphor hergestellt wird. Wenn roter Phosphor und Titanoxid mit einem mechanischem Mischer, wie z.B. einem Henschelmischer vermischt werden können zudem Stabilität und Dispergierbarkeit des roten Phosphors sowie Verfärbungsbeständigkeit der erhaltenen Harzzusammensetzung verbessert werden.

[0061] Die Harzzusammensetzung (D) mit einem höheren Gehalt an rotem Phosphor kann vorzugsweise in Form von so genannten Master-Pellets verwendet werden, wobei die Form nicht darauf beschränkt ist, und sie kann auch in Form von Schnitzeln, Pulver oder als Gemisch davon vorliegen.

[0062] Das mit der Harzzusammensetzung (D) mit einem höheren Gehalt an rotem Phosphor zu vermischende thermoplastische Harz (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, kann vorzugsweise in Form von Pellets vorliegen, wobei die Form nicht darauf beschränkt ist; es kann auch in Form von Schnitzeln, einem Pulver oder als Gemisch davon vorliegen. Um sie homogen vermischen zu können, wird bevorzugt, dass die Harzzusammensetzung mit einem höheren Gehalt an rotem Phosphor und das damit zu vermischende thermoplastische Harz (B), das die Strukturkomponenten (I) bis (IV) umfasst, vorzugsweise daraus besteht, nahezu die gleiche oder eine ähnliche Form und Größe aufweisen. Bei der Herstellung der flammhemmenden Harzzusammensetzung kann auch ein Einschnecken-, Doppelschnecken- oder Dreischnecken-Extruder mit Schnecken vom "Unimelt"-Typ oder z.B. ein Kneiter verwendet werden.

[0063] Daher kann die flammhemmende Harzzusammensetzung mittels herkömmlicher allgemein bekannter Verfahren, beispielsweise durch Spritzgießen, Extrusionsformen oder Druckformen, beispielsweise zu einer Bahn oder einem Film geformt werden. Darüber hinaus eignet sich die flammhemmende Harzzusammensetzung insbesondere zum Spritzgießen, und ihre Merkmale machen sie für beispielsweise mechanische Bauteile, elektrische und elektronische Bauteile, Kraftfahrzeugteile sowie Gehäuse und andere Teile von Büromaschinen und elektrischen Haushaltsgeräten geeignet.

Beispiele

[0064] Im Folgenden wird die Wirkung besonders bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung detaillierter anhand von Beispielen beschrieben, wobei "Teile", sofern nicht anders angegeben, gewichtsbezogen sind. Die jeweiligen Eigenschaften wurden gemäß folgender Verfahren gemessen.

(1) Prüflinge zur Bewertung der durch Spritzgießen erzielten Flammhemmung wurden gemäß den in UL94 spezifizierten Kriterien auf Flammhemmung bewertet. Die Flammhemmwerte liegen in folgender Abstufung vor V-0 > V-1 > V-2 > HB.

(2) Mechanische Eigenschaften

[0065] Durch Spritzgießen erhaltene Hantelprüflinge wurden gemäß ASTM D 638 auf ihre Streckgrenze gemessen.

(3) Nasshitzebeständigkeit (Ausbluten)

[0066] Durch Spritzgießen erhaltene Hantelprüflinge wurden 100 Stunden lang bei 121 °C und 100 % r.L. behandelt, und die Prüflingsoberflächen wurden mit einem optischen Mikroskop betrachtet. Die Ausblutwerte liegen in folgender Abstufung vor: oo (kein Niederschlag), o (wenig Niederschlag), Δ (etwas Niederschlag) und x (viel Niederschlag).

(4) Nasshitzebeständigkeit (Zugfestigkeits-Halteverhältnis)

[0067] Durch Spritzgießen erhaltene Hantelprüflinge wurden 100 Stunden lang bei 121 °C und 100 % r.L. behandelt und gemäß ASTM D 638 auf ihre Streckgrenze gemessen. Das Zugfestigkeits-Halteverhältnis wurde

aus folgender Formel berechnet:

$$\text{Zugfestigkeits-Halteverhältnis (\%)} = (\text{Zugfestigkeit nach Behandlung} / \text{Zugfestigkeit vor Behandlung}) \times 100$$

Herstellung eines Flammverzögerers mit Flüssigkristallem Polyester

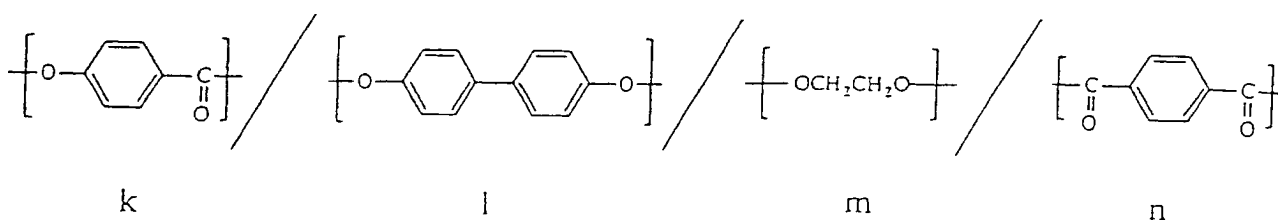
Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7

[0068] Der in diesen Beispielen verwendete flüssigkristalline Polyester wurde gemäß folgendem Verfahren hergestellt.

Bezugsbeispiel 1

[0069] Es wurden 994 Gewichtsteile p-Hydroxybenzoesäure, 126 Gewichtsteile 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 112 Gewichtsteile Terephthalsäure, 216 Gewichtsteile Polyethylterephthalat mit einer Grenzviskosität von 0,6 dl/g, sowie 960 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid einem Reaktor zugeführt, der mit einem Schaufelrührer und einem Destillationsrohr ausgestattet war, und eine Polymerisation unter Abspaltung von Essigsäure unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

[0070] Die Reaktion wurde 5 Stunden lang bei 100 bis 250 °C und 15 Stunden lang bei 250 bis 300 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, und bei 315 °C wurde der Druck auf 66,66 kPa (0,5 mmHg) reduziert, was 1 Stunde dauerte. Die Reaktion wurde weitere 1,25 Stunden lang durchgeführt, um die Polykondensation zu beenden. Nahezu die theoretische Menge an Essigsäure wurde abdestilliert, und ein thermoplastisches Harz (flüssigkristalliner Polyester) (B-1) mit folgender theoretischer Strukturformel wurde erhalten.



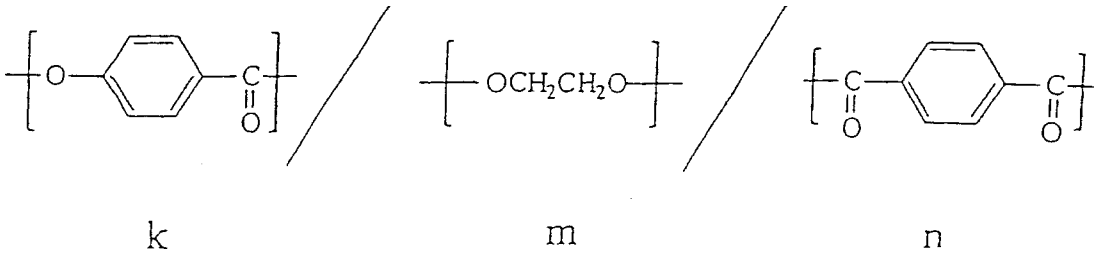
k:l:m:n = 80:7,5:12,5:20 (Molverhältnis) (B-1)

[0071] Der flüssigkristalline Polyester wurde auf den Probenträger eines Polarisationsmikroskops platziert und erhitzt, um seine optische Isotropie zu bestätigen. Daraus ergab sich, dass die Initiationstemperatur des flüssigkristallinen Polyesters 293 °C betrug, was auf gute optische Anisotropie hinweist. Der Schmelzpunkt (T_m) betrug 314 °C.

[0072] Die logarithmische Viskositätszahl des flüssigen Kristallpolyesters (gemessen in Pentafluorphenol in einer Konzentration von 0,1 g/dl bei 60 °C) betrug 1,98 dl/g, und die Schmelzviskosität betrug bei 324 °C bei einer Scherrate von 1.000 Sekunden 78 Pa·s (780 Poise).

Bezugsbeispiel 2

[0073] Zu Vergleichszwecken mit dem flüssigkristallinen Polyester der vorliegenden Erfindung wurde ein aus Polyethylterephthalat ohne Strukturkomponente (II) und aus p-Acetoxybenzoesäure bestehender flüssigkristalliner Polyester gemäß dem in der JP-A-07-299050 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Dies bedeutet, dass das Polyethylterephthalat und die p-Acetoxybenzoesäure in geschmolzenem Zustand gehalten und vermischt wurden, um zur Bildung von Polyesterfragmenten eine Acidolysereaktion zu bewirken, und unter reduziertem Druck erfolgte eine Polykondensationsreaktion, um das Molekulargewicht zu erhöhen, damit ein flüssigkristalliner Polyester mit folgender allgemeiner Formel (B-2) erhalten werden konnte:



k:m:n = 80:20:20 (Molverhältnis) (B-2)

[0074] Von Rinkagaku Kogyo hergestellter roter Phosphor ("Novaexell" 140) oder von Rinkagaku Kogyo hergestellter roter Phosphor ("Novaexell" F5; mittlere Korngröße 4,5 μm und elektrische Leitfähigkeit 200 s/cm) oder von Rinkagaku Kogyo hergestellter roter Phosphor ("Novared" 120; mittlere Korngröße 24,7 μm und elektrische Leitfähigkeit 1.500 s/cm), Glasfasern und andere Additive wurden in dem in Tabelle 1 angeführten Verhältnis zu 100 Gewichtsteilen des flüssigkristallinen Polyesters aus Bezugbeispiel 1 oder 2 im Stickstoffstrom zugemischt, und das Gemisch wurde mittels Doppelschneckenextruder mit 30 mm Durchmesser bei 310 °C schmelzgeknetet, um Pellets zu erhalten. Die Pellets wurden mittels der Sumitomo-Nestal-Spritzgussmaschine Promat 40/25 (hergestellt von Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) bei einer Zylindertemperatur von 310 °C und einer Formteilmperatur von 90 °C geformt, um Prüflinge zu erhalten. Die flüssigkristallinen Polyesterharzzusammensetzungen wurden auf Flammhemmung, mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit), Nasshitzebeständigkeit (Ausbluten), Hitzebeständigkeit (Temperatur beim Durchbiegen unter Last) und Fließvermögen (Fließlänge) gemäß den folgenden Verfahren bewertet. Da keine großen Unterschiede bezüglich der Festigkeitsabnahme auftraten, wurde die Ausbluteigenschaft als Indikator für die Nasshitzebeständigkeit herangezogen.

(1) Flammhemmung

[0075] Brennprüflinge (0,5 mm \times 12,7 mm \times 127 mm) wurden für eine Brennprobe gemäß UL94 verwendet.

(2) Zugfestigkeit

[0076] Hantelprüflinge gemäß ASTM-Nr. 1 wurde geformt und gemäß ASTM D 638 gemessen.

(3) Farbton

[0077] Zugfestigkeitstestprüflinge wurden zum Messen der Röte (Wert a) unter Verwendung eines von Suga Shikenki K.K. hergestellten SM-Farbcomputers eingesetzt.

(4) Temperatur beim Durchbiegen unter Last

[0078] Diese wurde bei einer Last von 1,8 MPa gemäß ASTM D 648 gemessen.

(5) Fließvermögen

[0079] Das Formteilmießvermögen wurde erhalten, indem die Fließlänge (Stangenfließlänge) eines Prüflings mit 0,5 mm Dicke und 12,7 mm Breite unter Einsatz obiger Formmaschine bei einer Zylindertemperatur von Schmelzpunkt + 10 °C, einer Formteilmperatur von 90 °C, einer Einspritzgeschwindigkeit von 99 % und einem Einspritzdruck von 49,033 MPa (500 kp/cm²) erhalten.

[0080] Die Mischungsverhältnisse und Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Tabelle 1	Harzzusammensetzung (Gewichtsteile)			Eigenschaften							
	Flüssigkristalliner Polyester (100 Gewichtsteile)	roter Phosphor	zuge- setzte Menge	Menge an zugesetzten Glasfasern (Gew.-Teile)	Flammhemmung		Nasshitze- beständig- keit (MPa)	Festigkeit, Farbton, Fließvermögen und Hitzebeständigkeit			
					Flamm- hemmung, 0,5 mm Dicke, UL94	Brenn- dauer (s)		Zugfestig- keit (MPa)	Farbton, Wert a	Fließvermögen, Fließlänge (mm)	Temperatur beim Durch- biegen unter Last (1,82 MPa, °C)
Bsp. 1	B-1	"Novaexell" 140	0,1	45	V-0	26	⊙	149	4,0	150	254
Bsp. 2	B-1	"Novaexell" 140	0,15	45	V-0	23	⊙	149	4,2	148	253
Bsp. 3	B-1	"Novaexell" 140	0,2	45	V-0	16	⊙	148	5,0	146	253
Bsp. 4	B-1	"Novaexell" F5	0,1	45	V-0	26	⊙	149	3,8	151	255
Bsp. 5	B-1	"Novaexell" F5	0,15	45	V-0	23	⊙	149	4,0	149	254
Bsp. 6	B-1	"Novaexell" F5	0,2	45	V-0	16	⊙	148	4,8	147	253
Bsp. 7	B-1	"Novared" 120	0,1	45	V-0	26	○	149	4,0	150	254
Bsp. 8	B-1	"Novaexell" 140	0,3	45	V-0	13	⊙	147	6,0	146	253
Bsp. 9	B-1	"Novaexell" F5	0,3	45	V-0	13	⊙	148	5,5	147	253
Vgl.-Bsp. 1	B-2	"Novaexell" 140	0,1	45	V-2	65	Δ	131	4,0	120	205
Vgl.-Bsp. 2	B-2	"Novaexell" 140	1,0	45	V-1	61	Δ	120	30,0	110	203
Vgl.-Bsp. 3	B-2	"Novaexell" 140	2,0	45	V-0	48	Δ	115	50,0	105	200
Vgl.-Bsp. 4	B-2	"Novaexell" F5	0,1	45	V-2	65	Δ	131	4,5	116	205
Vgl.-Bsp. 5	B-2	"Novared" 120	0,2	45	V-1	61	X	130	5,0	116	205
Vgl.-Bsp. 6	B-2	"Novared" 120	1,0	45	V-1	60	X	111	32,0	100	200
Vgl.-Bsp. 7	B-2	"Novared" 120	1,0	45	V-1	60	X	111	32,0	100	200

Tabelle 2

Tabelle 2	Harzzusammensetzung (Gewichtsteile)					Eigenschaften							
	Flüssig- kristalliner Polyester (100 Gew.-Teile)	roter Phosphor	zuge- setzte Menge	Menge an zugesetzten Glasfasern (Gew.-Teile)	Metalloxid		Flammhemmung		Nasshitze- beständig- keit (MPa)	Festigkeit, Farbton, Fließvermögen und Hitzebeständigkeit			
					Art	Gew.- Teile	Flamm- hemmung, 0,5 mm Dicke, UL94	Brenn- dauer (s)		Ausbluten	Zugfestig- keit (MPa)	Farbton Wert a	Fließver- mögen, Fließlänge (mm)
Bsp. 10	B-1	"Novaexel"140	0,3	45	CuO	1,0	V-0	11	⊙	151	5,0	150	254
Bsp. 11	B-1	"Novaexel"140	0,3	45	-	-	V-0	13	⊙	152	5,2	148	253
Bsp. 12	B-1	"Novaexel"140	0,3	45	TiO ⁴	1,0	V-0	11	⊙	151	3,0	146	255
Bsp. 13	B-1	"Novaexel"140	0,3	45	TiO ³	1,0	V-0	20	⊙	153	2,0	151	253

[0081] Aus den Ergebnissen der Beispiele 1 bis 9 geht hervor, dass, wenn 100 Gewichtsteile des flüssigkris-

tallinen Polyesters (B), der aus den Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) besteht, und 0,1 bis 0,3 Gewichtsteile roter Phosphor (C) gemäß vorliegender Erfindung miteinander vermischt werden, ein Formteil erhalten werden kann, das insbesondere über ausgezeichnete Flammhemmung, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und Nasshitzebeständigkeit sowie ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, ausgezeichnetes Fließvermögen und ausgezeichnete Verfärbungsbeständigkeit verfügt. Aus den Ergebnissen der Vergleichsbeispiele 1 bis 7 geht hingegen hervor, dass, wenn ein flüssigkristalliner Polyester verwendet wird, der aus den Strukturkomponenten (I), (III) und (IV) besteht und nicht der vorliegenden Erfindung entspricht, die Flammhemmwirkung mit zugesetztem rotem Phosphor gering ist und dass sogar bei einer Anhebung der Menge auf 2,0 Gewichtsteile die mechanischen Eigenschaften, die Nasshitzebeständigkeit und die Hitzebeständigkeit schlecht sind, während Fließvermögen und Verfärbungsbeständigkeit deutlich abnehmen, selbst wenn Flammhemmung gewährleistet werden kann (Vergleichsbeispiel 3).

[0082] In den Beispielen 10 bis 13 wurde als Metalloxid zusätzlich Kupfer(I)-oxid oder Titanoxid zugesetzt, woraus hervorgeht, dass eine Verkürzung der Brenndauer bei gleichzeitiger Verbesserung der Verfärbungsbeständigkeit erzielt werden konnte.

Beispiel 14

[0083] 25 Gewichtsteile roter Phosphor ("Novaexell" 140), hergestellt von Rinkagaku Kogyo, wurden zu 100 Gewichtsteilen des flüssigkristallinen Polyesters aus Bezugbeispiel 1 im Stickstoffstrom zugemischt, das Gemisch wurde mittels Doppelschneckenextruder mit 30 mm Durchmesser bei 310 °C schmelzgeknetet, um eine flüssigkristalline Polyesterzusammensetzung zu ergeben, die einen hohen Gehalt an rotem Phosphor aufwies. Die Zusammensetzung mit einem hohen Gehalt an rotem Phosphor wurde dazu verwendet, eine Harzzusammensetzung wie in den obigen Beispielen beschrieben zu extrudieren und zu formen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt.

[0084] Daraus geht hervor, dass die Verwendung einer Zusammensetzung mit hohem Gehalt an rotem Phosphor eine kürzere Brenndauer, bessere mechanische Eigenschaften und eine deutliche Verbesserung der Verfärbungsbeständigkeit ermöglicht.

Tabelle 3

Tabelle 3	Harzzusammensetzung (Gewichtsteile)		Eigenschaften							
	Flüssig- kristalliner Polyester	Harzzusammensetzung "Novaexell"-140- Zusammen- setzung mit hohem Gehalt an rotem Phosphor (25 %)	Flammhemmung		Nasshitze- beständig- keit (MPa)	Festigkeit, Farbton, Fließvermögen und Hitzebeständigkeit				
			Menge zugesetzte Menge	Menge an zugesetzten Glasfasern (Gew.-Teile)		Flamm- hemmung, 0,5 mm Dicke, UL94	Brenn- dauer (s)	Zugfestig- keit (MPa)	Farbton, Wert a	Fließvermögen, Fließlänge (mm)
Bsp. 14	B-1	99,7	50 (roter Phosphor: 0,1) (flüssigkristalliner Polyester : 0,3)	45	V-0	16	153	3,0	160	254

Die Zahlen in Klammern geben den Gehalt an rotem Phosphor und den Harzgehalt jeder der Zusammensetzungen mit ihrem Gehalt an rotem Phosphor an.

Beispiel 15

[0085] 2 Gewichtsteile roter Phosphor ("Novaexell" 140), hergestellt von Rinkagaku Kogyo, und 20 Gewichtsteile Titanoxid, zuvor mittels Henschelmischer unter Stickstoffatmosphäre vermischt, wurden zu 100 Gewichtsteilen des in Bezugbeispiel 1 hergestellten flüssigkristallinen Polyesters im Stickstoffstrom zugesetzt, das Gemisch wurde mittels Doppelschneckenextruder mit 30 mm Durchmesser bei 310 °C schmelzgeknetet, um eine flüssigkristalline Polyesterzusammensetzung zu ergeben, die einen hohen Gehalt an rotem Phosphor und Titanoxid aufwies. Die Zusammensetzung mit hohem Gehalt an rotem Phosphor und Titanoxid wurde dazu verwendet, eine Harzzusammensetzung wie in den obigen Beispielen beschrieben zu extrudieren und zu formen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.

[0086] Daraus geht hervor, dass die Verwendung einer Zusammensetzung mit hohem Gehalt an rotem Phosphor eine zusätzliche Verkürzung der Brenndauer, bessere mechanische Eigenschaften und eine deutliche Verbesserung der Verfärbungsbeständigkeit ermöglicht. Zudem ermöglicht die Verwendung einer Zusammensetzung mit hohem Gehalt an rotem Phosphor und Titanoxid eine deutliche Verbesserung der Verfärbungsbeständigkeit.

Tabelle 4

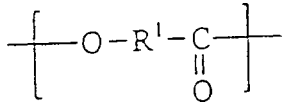
Tabelle 4	Harzzusammensetzung (Gewichtsteile)			Eigenschaften						
	Flüssig-kristalliner Polyester	zuge-setzte Menge	"Novaaxell"-140-Zusammen-setzung mit 2 % rotem Phosphor und 20 % Titanoxid	Menge an zugesetzten Glasfasern (Gew.-Teile)	Flammhemmung	Nasshitze-beständig-keit (MPa)	Zugfestig-keit (MPa)	Farbton, Wert a	Fließvermögen, Fließlänge (mm)	Temperatur beim Durch-biegen unter Last (1,82 MPa, °C)
Bsp. 15	B-1	96,1	50 (roter Phosphor: 0,1) 20 (Titanoxid: 1,0) 21 (flüssigkristalliner Polyester : 3,9)	45	Flammhemmung, 0,5 mm Dicke, UL94 V-0	Ausbluten	155	1,0	160	254

Die Zahlen in Klammern geben den Gehalt an rotem Phosphor und den Harzgehalt jeder der Zusammensetzungen mit ihrem Gehalt an rotem Phosphor an.

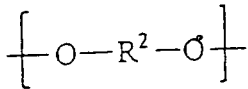
Patentansprüche

1. Flammhemmende Harzzusammensetzung, umfassend 100 Gewichtsteile der nachstehenden Komponente (B) und 0,01 bis 30 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C), worin Komponente (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst:

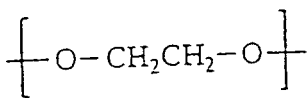
[Chemische Formel 1]



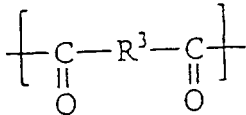
(I)



(I I)



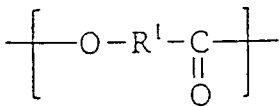
(I I I)



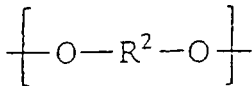
(I V)

worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

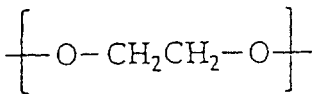
2. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 100 Gewichtsteile eines thermoplastischen Harzes, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, sowie 0,01 bis 10 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C).



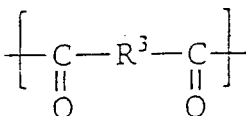
(I)



(I I)



(I I I)

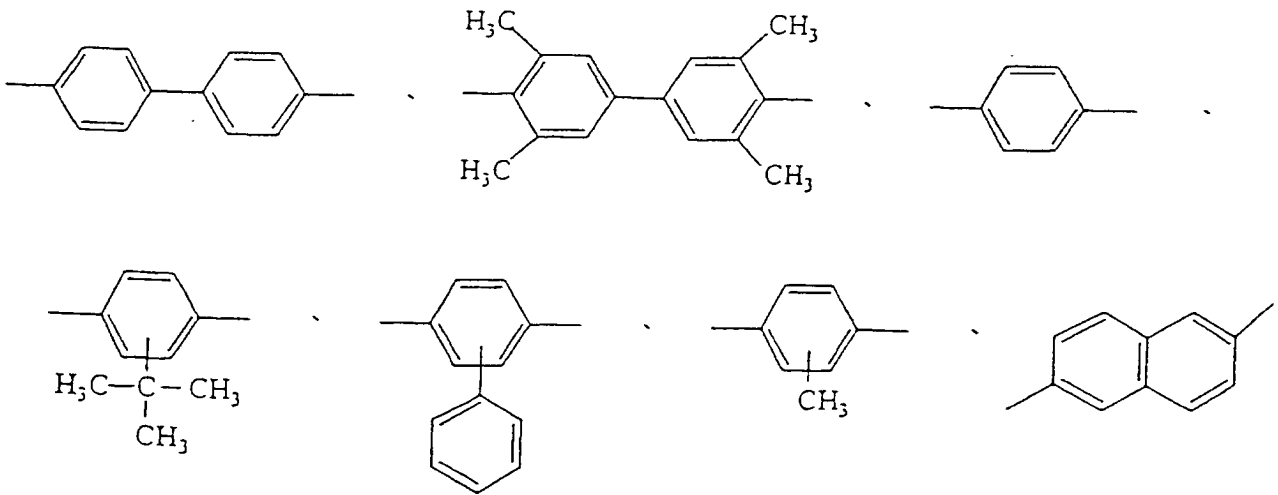


(I V)

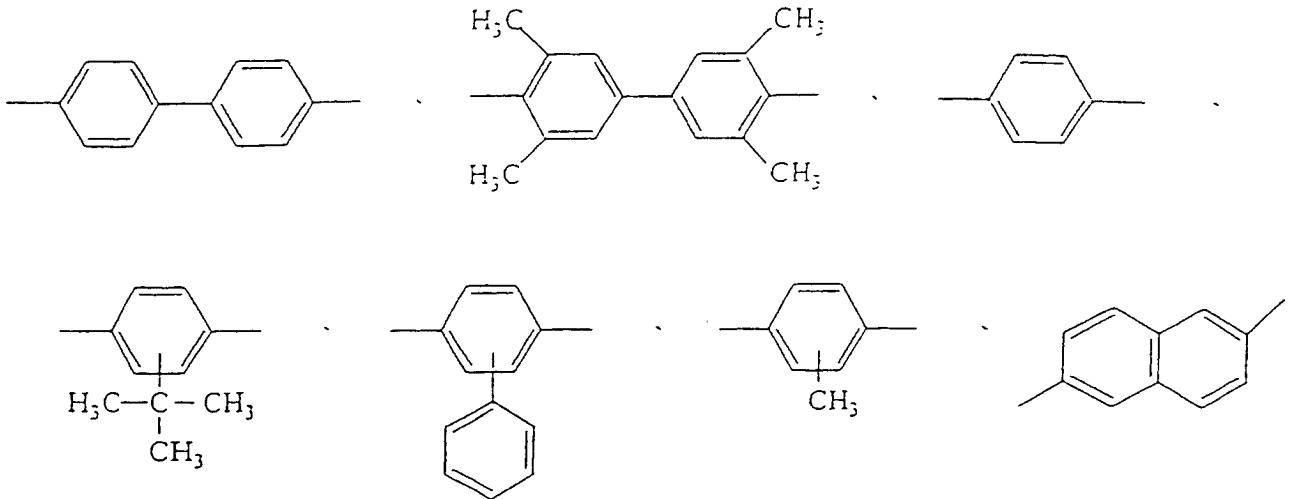
worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

3. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das thermoplastische Harz (B) aus den Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) besteht.

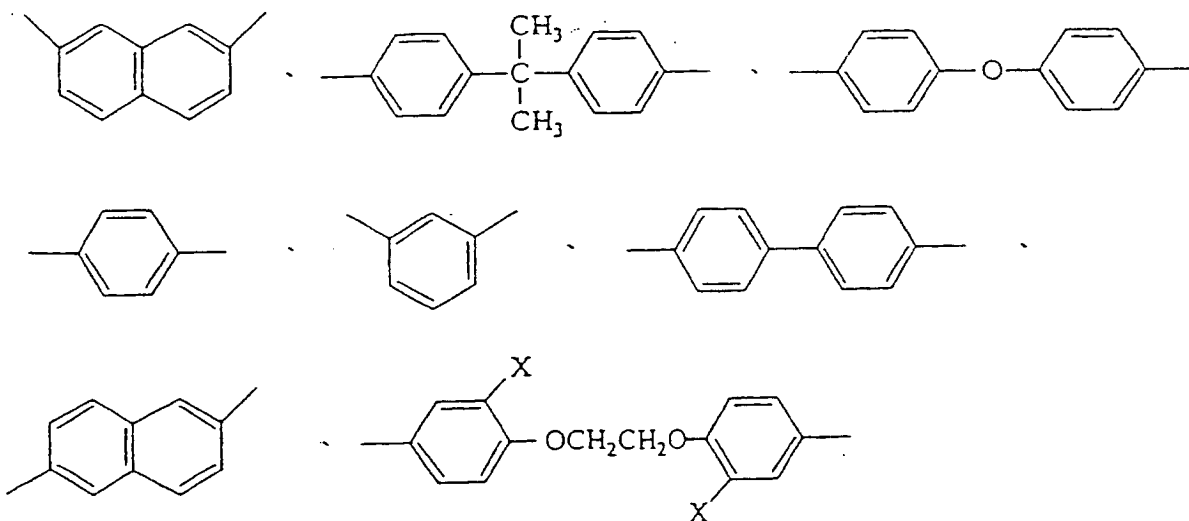
4. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das thermoplastische Harz (B) eine Strukturkomponente (I) enthält, in der R¹ aus Folgendem ausgewählt ist:



5. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das thermoplastische Harz (B) eine Strukturkomponente (II) enthält, in der R² aus Folgendem ausgewählt ist:



6. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das thermoplastische Harz (B) eine Strukturkomponente (III) enthält, in der R³ aus Folgendem ausgewählt ist:



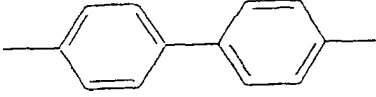
worin X für ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom steht.

7. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, das ein ther-

moplastisches Harz (B) enthält, das die Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst, in denen R1 für



R2 für



; und

R3 für



steht.

8. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das thermoplastische Harz (B) die Strukturkomponenten (I) und (II), bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), in einer Menge von 77 bis 93 Mol-% enthält, die Strukturkomponente (III), bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), in einer Menge von 23 bis 7 Mol-% enthält, und die Strukturkomponente (IV) in einer Menge enthält, die im Wesentlichen der molaren Gesamtmenge der Strukturkomponenten (II) und (III) entspricht.

9. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 8, worin das thermoplastische Harz (B) die Strukturkomponenten (I) und (II), bezogen auf die Gesamtmenge der Strukturkomponenten (I), (II) und (III), in einer Menge von 75 bis 90 Mol-% enthält.

10. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin der rote Phosphor mit einem wärmehärtbaren Harz überzogen ist.

11. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die elektrische Leitfähigkeit des roten Phosphors 0,1 bis 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt, wobei sich die elektrische Leitfähigkeit auf jene eines Extrakts bezieht, der durch Zugabe von 100 ml reinem Wasser zu 5 g rotem Phosphor, 100-stündiges Behandeln des Gemischs bei 121 °C, Abfiltrieren des roten Phosphors und Verdünnen des Filtrats auf 250 ml erhalten wird.

12. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 11, worin die elektrische Leitfähigkeit des roten Phosphors 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt.

13. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die pro 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes (B) 0,05 bis 5 Gewichtsteile roten Phosphor umfasst.

14. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die zudem ein Metalloxid enthält.

15. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 14, worin das Metalloxid eines oder mehrere von Cadmiumoxid, Zinkoxid, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Eisen(II)-oxid, Eisen(III)-oxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid und Titanoxid ausgewählte Metalloxidkomponente ist.

16. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 15, worin das Metalloxid Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid oder Titanoxid ist.

17. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die zudem einen Füllstoff enthält.

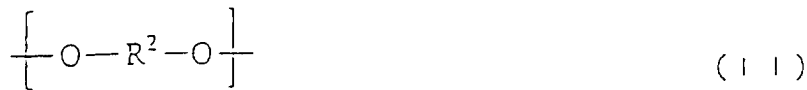
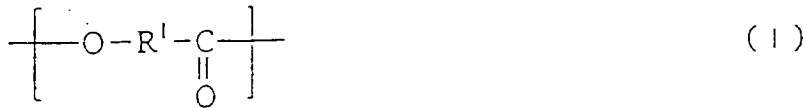
18. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 17, worin der Füllstoff Glasfasern sind.

19. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die zudem ein Harz auf Fluorbasis enthält.

20. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die zudem einen Stabilisator auf Basis von sterisch gehindertem Phenol enthält.

21. Flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die zudem ein Salz enthält, das aus einer Verbindung auf Triazinbasis und einer Cyanursäure oder Isocyanursäure gebildet ist.

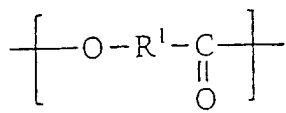
22. Formteil, umfassend eine flammhemmende Harzzusammensetzung, die 100 Gewichtsteile der nachstehenden Komponente (B) und 0,01 bis 30 Gewichtsteile an rotem Phosphor (C) umfasst, worin Komponente (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst:



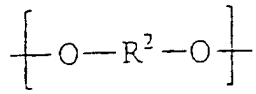
worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

23. Formteil nach Anspruch 22, worin das Formteil aus mechanischen Bauteilen, elektrischen und elektronischen Bauteilen, Kraftfahrzeugteilen, Gehäusen für Büromaschinen, Gehäusen für elektrische Haushaltsgeräte, Büromaschinenteilen und elektrischen Haushaltsgeräteteilen ausgewählt ist.

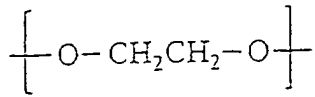
24. Verfahren zur Herstellung einer flammhemmenden Harzzusammensetzung, umfassend folgende Schritte: Schmelzkneten eines Anteils der nachstehenden Komponente (B) und von rotem Phosphor (C), um eine Zusammensetzung (1) mit einem höherem Gehalt an rotem Phosphor herzustellen, als dies in der geplanten flammhemmenden Harzzusammensetzung beabsichtigt ist, sowie Schmelzkneten der Restmenge an Komponente (B) und der Zusammensetzung (1) mit hohem Gehalt an rotem Phosphor mittels eines Doppelschneckenextruders, wobei (B) ein thermoplastisches Harz ist, das die folgenden Strukturkomponenten (I), (II), (III) und (IV) umfasst:



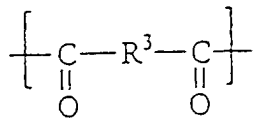
(I)



(I I)



(I I I)



(I V)

worin R1, R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein zweiwertiger aromatischer Rest sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen