

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5399, C08L 69/00, C08K 13/02 // (C08K 13/02, 3:00, 5:5399)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00541 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04059 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1999 (12.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 28 536.1 26. Juni 1998 (26.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas (DE/DE); Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael (DE/DE); Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter (DE/DE); Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, <u>CN</u> , CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS PLASTIC MOLDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT/ABS-FORMMASSEN (57) Abstract The invention relates to polycarbonate/ABS plastic molding materials containing phosphazenes and inorganic nanoparticles which exhibit an excellent flame protection and very good mechanical properties. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend
5 Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flamm-
schutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke,
10 Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien be-
schrieben.

In WO 97/40092 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Poly-
meren und unsubstituierten Phosphazenen vom Typ $PN_{n-x}H_{1-y}$ beschrieben.

15 EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromati-
schem Polycarbonat, Pfropfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute
Flammschutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufwei-
sen.

20 Eine Kombination aus Phosphazenen und anorganischen Nanopartikeln wird weder
in WO 97/400 92 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat/ABS-
25 Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit, hoher Wärmeformbestän-
digkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit,
Bindenahtfestigkeit und Spannungsrißbeständigkeit. Diese Eigenschaftskombination
wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse
von, Monitoren, Druckern oder Kopierer gefordert.

30

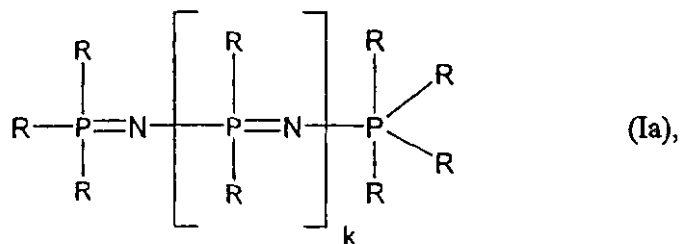
Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene in Kombination mit anorganischen Nanopartikeln enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat, Pfropfpolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm, welche weitere Polymere, beispielsweise thermoplastische Vinyl(co)polymerisate und/oder Polyalkylenterephthalate und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe
10 enthalten können.

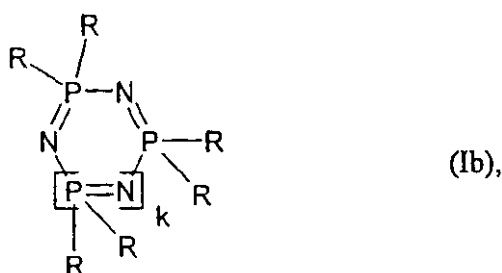
Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen enthaltend

- 15 A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
20 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$,
25 besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,
- C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der
30 Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

- D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



5



worin

- 10 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,
- 15
- k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,
- 20

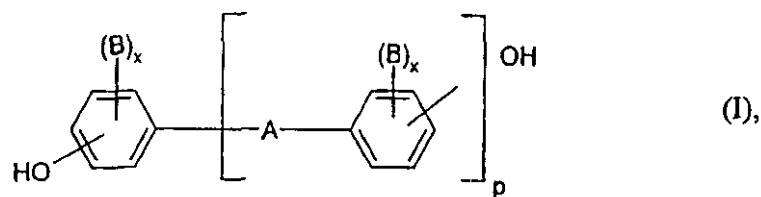
- E) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und
- 5 F) 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,15 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

Komponente A

- 10 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience
Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
15 DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

- Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
20 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

- 25 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

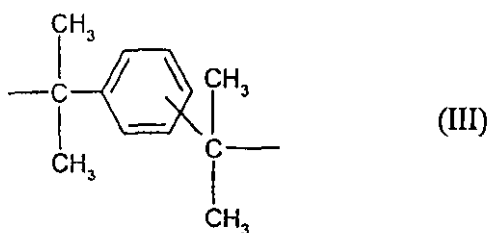
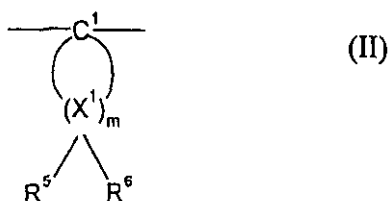


wobei

- 5 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
 den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
 gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)

10



- 15 B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor
 und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

- 20 p 1 oder 0 sind, und

R^5 und R^6 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X^1 Kohlenstoff und

5

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X^1 , R^5 und R^6 gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-
10 (hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
20 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

25 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder

2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-
5 den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-
10 sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als
15 dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis
20 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-
25 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten
30 Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

- Die aromatischen Polyester-carbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

25

- Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäure-tetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-tetrachlorid oder Pyromellithsäure-tetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

30

setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

30

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

- 5 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

10 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

- 15 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und
- 20 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und
5 bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu
10 den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

15 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und
20 Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.
25

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die
30 Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

5

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

10

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

15

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

20

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

25

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

30

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind

5 (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie

10 z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat)

15 und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

20

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

25

Die Polyalkylterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethyl-

30

estern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

5 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

10 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

15 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 20 Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan 25 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und 30 Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

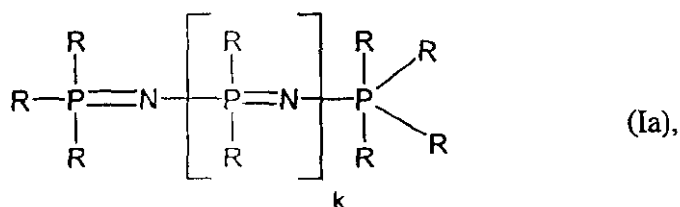
10

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

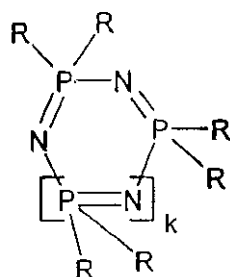
Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

Phosphazene gemäß Komponente D welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)



25



(Ib),

wobei R und k die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

15 Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 und WO 97/40092 beschrieben.

Komponente E

20 Die Komponente E umfaßt feinstteilige anorganische Pulver.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden feinstteiligen anorganischen Pulver E bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenig-

25

stens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.

5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

10 Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner TiN , WC , AlO(OH) , Sb_2O_3 , Eisenoxide, NaSO_4 , Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

15 Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

20 Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z.B. Böhmit oder TiO_2 .

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Nanopartikel sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

25 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

30 Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

5

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

15

Komponente F

Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclo-

20

25

30

pedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
5 Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und
10 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form
15 einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.
20

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-
25 Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.
30

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm- schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise beschrieben in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und EP-A 640 655, organische Halogenverbindungen wie Decabrom- bisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd- Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumdioxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten,

Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die
5 Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtempera-
10 tur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie ihren guten Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit und ESC-Verhalten (Spannungsrißbeständig-
15 keit) zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß
20 hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-
maschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

25 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung
30 und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massage-
geräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente,

Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

5

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Pfpfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

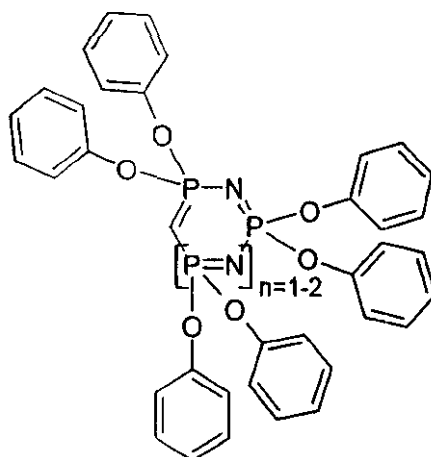
15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel



Handelsprodukt: P-3800 der Firma Nippon Soda CoLtd, Japan

Komponente E

5

Pural® 200, ein Aluminiumoxidhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), mittlere Teilchengröße ca. 50 nm.

Komponente F

10

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die

15 Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von F

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von $MgSO_4$ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetzer. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt.

Zur Ermittlung der Bindahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

- Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 100 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BTU per cubic foot) benutzt.
- 10 Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine
- 15 Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.
- 20 Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt „nicht bestanden“ und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von $\geq 30 \text{ s}$ aufweisen.
- 25 Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordrehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten
- 30

wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist
5 in der nachfolgenden Tabelle 1 gegeben:

Durch Verwendung der Kombination aus Phosphazen und feinstteiligem anorganischen Pulver werden Formmassen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit erhalten, die sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißbeständigkeit und Bindahtfestigkeit auszeichnen. Überraschenderweise
10 wird der gute Flammenschutz der erfindungsgemäßen Formmassen bei deutlich reduzierten Mengen an Phosphazen erreicht.

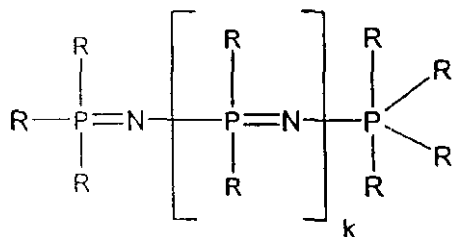
Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften
15

	1 (Vgl)	2	3
Komponenten [Gew.-Tle]			
A	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4
D	15,0	13,0	11,0
E	-	1,0	1,0
F	4,2	4,2	4,2
Eigenschaften			
a_k [kJ/m ²]	56	58	59
Vicat B 120 [°C]	101	104	110
a_n (Bindaht) [kJ/m ²]	15,8	17,8	17,8
ESC-Verhalten			
Bruch bei ϵ_x [%]	1,6	1,8	2,0
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0

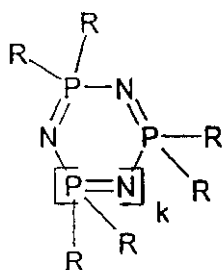
Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyester-
carbonat, Pfropfpolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit
5 einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm.
2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend
 - A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-
carbonat,
10
 - B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
15
 - B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer
Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$,
 - C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers,
20 ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalky-
lenterephthalate,
 - D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus
der Gruppe der Phosphazene der Formeln

25



(Ia),



(Ib),

worin

5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils
 gegebenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl oder C₁-C₈-
 Alkoxy, jeweils gegebenfalls durch Alkyl und/oder Halogen
 substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, oder
 C₇- bis C₁₂-Aralkyl steht,

10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht,

E) 0,5 bis 40 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem
 durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm,
 und

15

F) 0 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend

20 60 bis 98,5 Gew.-Teile A,

 1 bis 40 Gew.-Teile B,

 0 bis 30 Gew.-Teile C,

 1 bis 18 Gew.-Teile D,

 1 bis 25 Gew.-Teile E,

25

 0,15 bis 1 Gew.-Teile F.

4. Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.
5. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 5 bis 25 Gew.-Teile D.
- 5 6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische sind aus
 - B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
 - 10 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 15 7. Formmassen gemäß der vorhergehender Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk.
- 20 8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente D ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.
- 25 9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1 bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.
- 30 10. Formmassen gemäß Anspruch 9, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 2. bis 5. Haupt-

gruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.

- 5 11. Formmassen gemäß Anspruch 10, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 3. bis 5 Hauptgruppe oder 4. bis 8 Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.
- 10 12. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus mindestens einem Oxid, Hydroxid, wasserhaltigem Oxid, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Carbonat, Carbid, Nitrat, Nitrit, Nitrid, Borat, Silikat, Phosphat, Hydrid, Phosphit und Phosphonat.
- 15 13. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus Oxiden, Phosphaten und Hydroxiden.
- 20 14. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , Eisenoxide, Na_2SO_4 , Vanadiunoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, deren Mischungen und dotierte Verbindungen.
- 25 15. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus hydrathaltigen Aluminiumoxiden, TiO_2 und Mischungen davon.

16. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 5 17. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere Flammenschutzmittel, welche verschieden sind von Komponente D.
18. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und
10 schmelzcompoundiert werden.
19. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
- 15 20. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 17.
21. Gehäuseteile gemäß Anspruch 20.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/539

C08L 69/00 C08K 13/02

//(C08K13/02,3:

00,5: 5399)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99807931.6

[43] 公开日 2001 年 8 月 8 日

[11] 公开号 CN 1307611A

[22] 申请日 1999.6.12 [21] 申请号 99807931.6

[30] 优先权

[32] 1998.6.26 [33] DE [31] 19828536.1

[86] 国际申请 PCT/EP99/04059 1999.6.12

[87] 国际公布 WO00/00541 德 2000.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.26

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·埃克尔 M·佐贝尔 D·维特曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 阻燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种表现出优异防火保护及极佳机械性能的、包含磷 腈和无机纳米颗粒的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种热塑性模塑组合物, 包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯、接枝聚合物、磷腈和平均颗粒直径小于或等于 200 nm 的无机粉末。

2. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物, 包含:

5 A) 40~99 重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯

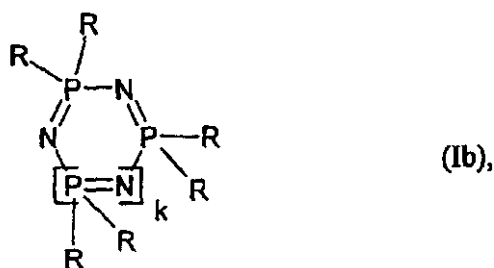
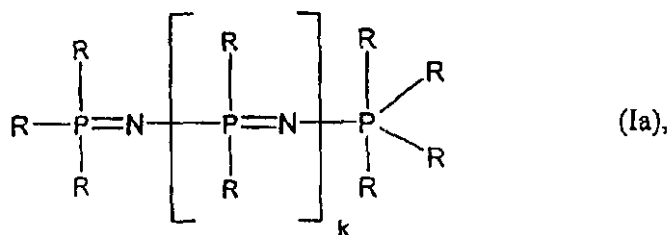
B) 0.5~60 重量份接枝聚合物, 它由

B. 1) 5~95 wt% 1 种或多种乙烯基单体, 接枝在

B. 2) 95~5 wt% 1 种或多种接枝主链上构成, 该主链的玻璃化转变温度小于 10℃,

10 C) 0~45 重量份至少 1 种热塑性聚合物, 选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸链烷二醇酯,

D) 0.1~50 重量份至少 1 种选自下列通式磷腈的组分



15

其中

R 每种情况可相同或不同, 代表氨基, 每种情况下任选被卤化的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷氧基, 每种情况下任选地被烷基和/或卤素取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基,

20 k 代表 0 或者 1~15 的数,

E) 0.5~40 重量份精细分散无机粉末, 其平均颗粒直径小于或等

于 200 nm, 以及

F) 0~5 重量份氟化聚烯烃。

3. 权利要求 1 或 2 的模塑组合物, 包含
60~98.5 重量份 A,

5 1~40 重量份 B,

0~30 重量份 C,

1~18 重量份 D,

1~25 重量份 E,

0.15~1 重量份 F.

10 4. 权利要求 1~3 的模塑组合物, 包含 2~25 重量份 C.

5. 权利要求 1~4 的模塑组合物, 包含 5~25 重量份 D.

6. 以上权利要求的模塑组合物, 其中乙烯基单体 B.1 是下列组分的混合物:

15 B.1.1 50~99 重量份乙烯基芳烃和/或环上取代的乙烯基芳烃和
/或甲基丙烯酸(C_1 ~ C_8)烷基酯, 以及

B.1.2 1~50 重量份乙烯基氧化物和/或(甲基)丙烯酸(C_1 ~ C_8)-
烷基酯和/或不饱和羧酸衍生物。

20 7. 以上权利要求的模塑组合物, 其中接枝主链选自二烯橡胶、
EP(D)M 橡胶、丙烯酸酯-、聚氨酯-、硅氧烷-、氯丁二烯-和乙烯/醋
酸乙烯-橡胶中的至少 1 种橡胶。

8. 以上权利要求的模塑组合物, 其中组分 D 选自丙氧基磷腈、苯
氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈和氟代烷基磷腈。

25 9. 以上权利要求的模塑组合物, 其中组分 E 选自至少 1 种极性化
合物, 由 1 种或多种周期表主族 1~5 或副族 1~8 的金属与至少 1 种
选自氧、氮、硫、磷、硼、碳、氟或硅的元素组成。

10. 权利要求 9 的模塑组合物, 其中组分 E 选自至少 1 种极性化合
物, 由 1 种或多种周期表主族 2~5 或副族 4~8 的金属与至少 1 种选
自氧、氮、硫、磷、硼、碳、氟或硅的元素组成。

30 11. 权利要求 10 的模塑组合物, 其中组分 E 选自至少 1 种极性化
合物, 由 1 种或多种周期表主族 3~5 或副族 4~8 的金属与至少 1 种
选自氧、氮、硫、磷、硼、碳、氟或硅的元素组成。

12. 以上权利要求的模塑组合物, 其中组分 E 是选自氧化物、氮氧

化物、水合氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐和膦酸盐中的至少 1 种。

5 13. 以上权利要求的模塑组合物，其中组分 E 选自氧化物、磷酸盐和氢氧化物。

10 14. 以上权利要求的模塑组合物，其中组分 E 选自：二氧化钛、二氧化硅、二氧化锡、氧化锌、硫化锌、勃姆石、二氧化锆、氧化铝、磷酸铝、氧化铁、TiN、碳化钨、AlO(OH)、三氧化二锑、氧化铁、硫酸钠、氧化钒、硼酸锌，硅酸盐如硅酸铝、硅酸镁，1-、2-或 3-维硅酸盐及其混合物以及掺杂化合物。

15 15. 以上权利要求的模塑组合物，其中组分 E 选自水合氧化铝、二氧化钛及其混合物。

16. 以上权利要求的模塑组合物，包含至少 1 种添加剂，选自润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料。

15 17. 以上权利要求的模塑组合物，还包含不同于组分 D 的阻燃剂。

18. 生产权利要求 1 的模塑组合物的方法，其中组分 A~E 以及任选地进一步的添加剂在一起混合并熔融混炼。

19. 权利要求 1 的模塑组合物用于生产模塑件的应用。

20. 由权利要求 1~17 的模塑组合物生产的模塑件。

20 21. 权利要求 20 的外壳零件。

说明书

阻燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物

5 本发明涉及一种表现出优异阻燃及极佳机械性能的、包含磷腈和无机纳米颗粒的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物。

DE-A 196 16 968 描述了一种可聚合磷腈衍生物、其生产方法及其作为可固化基料用于清漆、涂料、填料、敷面组合物、胶粘剂、模塑件或薄膜方面的应用。

10 WO 97/40 092 描述了一种阻燃模塑组合物，由热塑性聚合物和未取代的磷腈($\text{PN}_{n-x}\text{H}_{1-y}$ 型)制成。

EP-A 728 811 描述了一种热塑性共混物，由芳族聚碳酸酯、接枝共聚物、共聚物和磷腈组成，表现出优良阻燃性能、冲击强度以及耐热。

15 无论 WO 97/400 92 抑或 EP-A 728 811 均未描述磷腈与无机纳米颗粒的组合。

本发明的目的是提供一种聚碳酸酯/ABS 模塑组合物，它具有优异阻燃、高耐热以及极佳机械性能，如缺口冲击强度、熔合线强度及耐应力龟裂。此种综合性能乃是数据处理用途特别要求的，例如制作显示器、打印机、复印机之类用的外壳。

20 现已发现，PC/ABS 模塑组合物，当包含磷腈与无机纳米颗粒的组合时，将显示所希望的性能。

因此，本发明提供一种热塑性模塑组合物，包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯、接枝聚合物、磷腈和平均颗粒直径小于或等于 200 nm 的无机粉末，该组合物还可包含其他聚合物例如热塑性乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯以及，任选地，其他添加剂。

25 本发明优选提供一种热塑性模塑组合物，包含：

A) 40~99，优选 60~98.5 重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯

B) 0.5~60，优选 1~40，尤其是 2~25 重量份的下列组分的接枝聚合物：

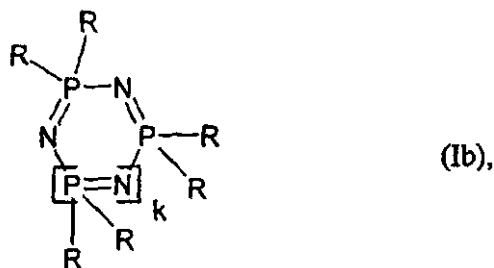
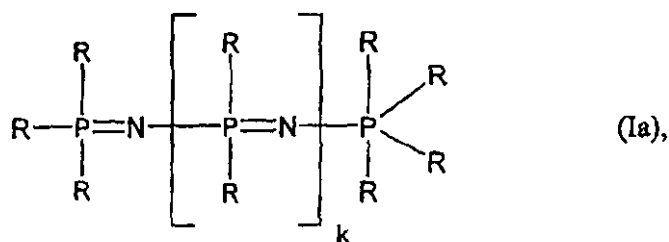
30 B. 1) 5~95，优选 30~80 wt% 1 种或多种乙烯基单体，接枝到

B. 2) 95~5，优选 20~70 wt% 1 种或多种接枝主链上，该主链的玻璃化转变温度小于 10℃，优选小于 0℃，尤其优选小于 -20℃，

C) 0~45, 优选 0~30, 尤其优选 2~25 重量份至少 1 种热塑性聚合物, 选自热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸链烷二醇酯,

D) 0.1~50, 优选 2~35, 尤其是 5~25 重量份至少 1 种选自下列通式磷腈的组分

5



其中

R 每种情况可相同或不同, 代表氨基, 每种情况下任选被卤化、
优选被氯所卤化的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷氧基, 每种情况下任选地被
10 烷基、优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基和/或卤素、优选氯和/或溴取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷
基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基, 优选苯氧基、萘氧基, 或者 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基, 优选苯
基- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -烷基。

k 代表 0 或者 1~15 的数, 优选 1~10 的数,

E) 0.5~40 重量份, 优选 1~25, 尤其优选 2~15 重量份平均颗粒
15 直径小于或等于 200 nm 的精细分散无机粉末, 以及

F) 0~5, 优选 0.15~1, 尤其优选 0.1~0.5 重量份氟化聚烯烃。

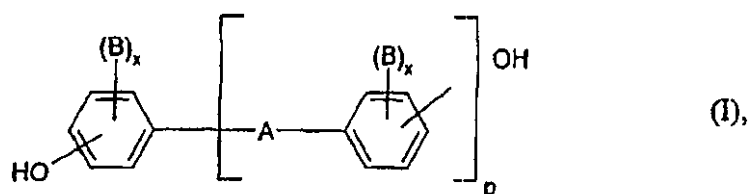
组分 A

适合本发明的组分 A 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯在文献中
是已知的, 或者可采用由文献已知的方法制备(关于芳族聚碳酸酯的制
20 备可参见, 例如 Schnell, 《聚碳酸酯化学及物理》, 国际科学出版社,
1964, 以及 DE-AS 1 495 626、DE-OS 2 232 877、DE-OS 2 703 376、

DE-OS 2 714 544、DE-OS 3 000 610、DE-OS 3 832 396；关于芳族聚酯碳酸酯的制备，例如参见 DE-OS 3 077 934)。

芳族聚碳酸酯的制备例如可通过二酚与碳酸卤，优选光气，和/或与芳族二羧酸二酰卤，优选苯二羧酸的二酰卤，按照相界面法，任选地采用链终止剂，例如一元酚，并任选地采用三官能或三官能以上的支化剂，例如三酚或四酚，来实施。

用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式(I)的那些：



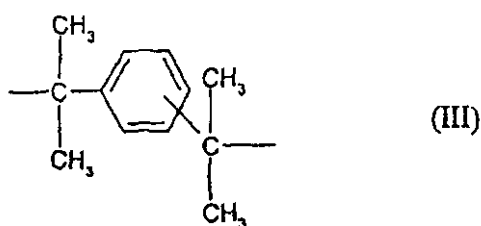
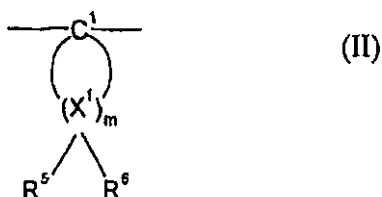
10

其中

A 代表单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ (1,1-) 亚烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环(1,1-) 亚烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 亚芳基，其上还可进一步稠合任选包含杂原子的芳环，

15

或者通式(II)或(III)的残基



B 每种情况代表 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴
x 每种情况彼此独立地代表 0、1 或 2,

p 代表 1 或 0, 以及

- 5 R^5 及 R^6 , 就每个 X^1 而言可彼此独立、单独地选择, 代表氢或 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

X^1 代表碳, 以及

m 代表 4~7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是 R^5 与 R^6 在至少 1 个原子 X^1 上同时是烷基。

- 10 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟苯基)- $C_1 \sim C_5$ -链烷、双(羟苯基)- $C_5 \sim C_6$ -环烷、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)亚砷、双(羟苯基)甲酮、双(羟苯基)砷以及 α, α -双(羟苯基)二异丙基苯及其环上溴代和/或环上氯代的衍生物。

- 15 特别优选的二酚是 4, 4'-二羟基联苯、双酚 A、2, 4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-双(4-羟苯基)环己烷、1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、4, 4'-二羟基二苯硫醚、4, 4'-二羟基二苯砷及其二-和四溴化或氯化衍生物, 例如 2, 2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3, 5-二氯-4-羟苯基)丙烷或 2, 2-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

2, 2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)是尤其优选的。

二酚可以单独地或者以任何希望的混合物形式使用。

- 20 该二酚系文献中已知的或者可采用文献中已知的方法制取。

- 25 适合制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚、对氯酚、对叔丁基酚或 2, 4, 6-三溴酚, 以及长链烷基酚, 例如按照 DE-OS 2 842 005 公开的 4-(1, 3-四甲基丁基)-酚; 或者是烷基取代基中总共有 8~20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚, 例如, 3, 5-二叔丁基酚、对异辛基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚以及 2-(3, 5-二甲基庚基)酚以及 4-(3, 5-二甲基庚基)酚。链终止剂的用量, 以每种情况使用的二酚总摩尔数为基准一般介于 0.5 mol%~10 mol%。

热塑性芳族聚碳酸酯的重均分子量(M_w , 例如按超离心或光散射测定)介于 10000~200000, 优选 20000~80000。

- 30 热塑性芳族聚碳酸酯可按照已知方式实现支化, 尤其优选通过加入, 以使用的二酚总数为基准 0.05~2.0 mol%三官能或三官能以上的化合物, 例如具有 3 或多于 3 个酚基团的那些。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适用。本发明组分 A 共聚碳酸酯的制备中还可使用 1~25 wt%，优选 2.5~25 wt% (相对于二酚总用量) 具有羟基-芳氧端基的聚二有机硅氧烷。它们是已知的 (例如参见美国专利 3,419 634) 或者可采用文献中已知的方法制备。含聚二有机硅氧烷的
5 共聚碳酸酯的制备例如描述在 DE-OS 3 334 782 中。

除了双酚 A 均聚碳酸酯之外，优选的聚碳酸酯还有双酚 A 与最高 15 mol%，相对于二酚总摩尔数而言，其他作为优选或尤其优选的二酚，特别是与 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷生成的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰氯优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚 4,4'-二羧酸以及 2,6-萘二羧酸等的二酰氯。
10

间苯二甲酸的与对苯二甲酸的二酰氯按 1:20~20:1 比例的混合物是尤其优选的。

另外还使用碳酰卤，优选光气，作为聚酯碳酸酯制备中的二官能酸衍生物。

除了上面提到的一元酚之外，还可考虑用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂包括其氯代碳酸酯以及芳族单羧酸的酰氯，其可任选地被 $C_1 \sim C_{22}$ 烷基基团或者卤素原子取代，还包括脂族 $C_2 \sim C_{22}$ 单羧酸的酰氯。
15

每种情况下链终止剂的用量均为 0.1~10 mol%，其中在酚类链终止剂的情况下以二酚摩尔数为基准，而在单羧酸酰氯链终止剂的情况下则以二羧酸二酰氯摩尔数为基准。
20

芳族聚酯碳酸酯还可包含掺混的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可以是线型或者是按已知方法支化的 (关于这一点还可参见 DE-OS 2 940 024 及 DE-OS 3 007 934)。

可使用的支化剂例如是三-或多官能羧酸酰氯，例如 1,3,5-苯三酸三酰氯、氰尿酸三酰氯、3,3'-,4,4'-二苯酮四羧酸四酰氯、1,4,5,8-萘四羧酸四酰氯或 1,2,4,5-苯四酸四酰氯，其用量介于 0.01~1.0 mol% (相对于二羧酸二酰氯用量而言)，或者三-或多官能酚，例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-2-庚烯、4,4-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟苯基)苯、1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、三(4-羟苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟苯基)环己基]丙烷、
25 2,4-双(4-羟苯基异丙基)苯酚、四(4-羟苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-
30

甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[4,4'-二羟基三苯基)甲基]苯,其用量介于 0.01~1.0 mol%,以二酚用量为基准。酚类支化剂可在开始时随同二酚一起引入;酰氯支化剂可随同二酰氯一起引入。

- 5 碳酸酯结构单元在热塑性芳族聚酯碳酸酯中的比例可任意改变。碳酸酯基团的比例优选最高 100 mol%,尤其是最高 80 mol%,尤其优选最高 50 mol%,以酯基团和碳酸酯基团总和为基准。芳族聚酯碳酸酯的酯及碳酸酯部分皆可以嵌段形式存在,或者无规地分布在该缩聚产物中。

- 10 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度(η_{rel})介于 1.18~1.4,优选 1.22~1.3(0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 mL 二氯甲烷中的溶液,在 25℃测定)。

热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独或者以任何希望的彼此混合物形式使用。

15 组分 B

组分 B 包含 1 种或多种接枝共聚物,由下列构成:

B.1) 5~95,优选 30~80 wt% 1 种或多种乙烯基单体,接枝到

B.2) 95~5,优选 70~20 wt% 1 种或多种接枝主链上,该主链的玻璃化转变温度小于 10℃,优选小于 0℃,尤其优选小于 -20℃。

- 20 接枝主链 B.2 的平均粒度(d_{50} 值)通常介于 0.05~5 μm ,优选 0.10~0.5 μm ,尤其优选 0.20~0.40 μm 。

单体 B.1 优选是下列组分的混合物:

- 25 B.1.1 50~99 重量份乙烯基芳烃和/或环上取代的乙烯基芳烃(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C_1 ~ C_8)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯),以及

- 30 B.1.2 1~50 重量份乙烯基氧化物(不饱和腈,例如丙烯腈及甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸(C_1 ~ C_8)-烷基酯(例如,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸衍生物(例如酸酐及酰亚胺)(例如马来酐及 N-苯基马来酰亚胺)。

优选的单体 B.1.1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少 1 种;优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酐和甲

基丙烯酸甲酯中的至少 1 种。

尤其优选的单体是 B. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 2 丙烯腈。

5 优选的用于接枝聚合物 B 的接枝主链 B. 2 是例如二烯橡胶, EP(D)M 橡胶, 即, 以乙烯/丙烯和任选地二烯为基础的橡胶, 丙烯酸酯、聚氨酯、硅氧烷、氯丁二烯和乙烯/醋酸乙烯等橡胶。

优选的接枝主链 B. 2 是二烯橡胶(例如以丁二烯、异戊二烯等为基础的橡胶)或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶或其混合物与其他可共聚单体(例如, 符合 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的那些)的共聚物, 条件是: 组分 B. 2 的玻璃化转变温度小于 10℃, 优选小于 0℃, 尤其优选小于 -10℃。

10 纯聚丁二烯橡胶尤其优选。

尤其优选的聚合物 B 例如是 ABS 聚合物(乳液、本体及悬浮 ABS), 例如描述在 DE-OS 2 035 390(=US-PS 3 644 574)或者 DE-OS 2 248 242(=GB-PS 1 409 275)中, 或者 Ulmann 著《技术化学大全》, 卷 19(1980), pp. 280 起。接枝主链 B. 2 的凝胶含量至少是 30 wt%, 优
15 选至少 40 wt%(在甲苯中测定)。

接枝共聚物 B 系采用自由基聚合制备的, 例如采用乳液、悬浮、溶液或本体聚合, 优选采用乳液聚合。

特别合适的的接枝橡胶是, 按照 US-P 4 937 285, 采用包含有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系通过氧化还原引发制备的 ABS 聚
20 合物。

众所周知, 鉴于接枝单体不一定在接枝反应期间全部接枝到接枝主链上, 因此, 接枝聚合物 B, 按照本发明也理解为, 包括那些接枝单体在接枝主链存在下(共)聚合获得, 又经过在后加工期间分离出来的产物。

25 合适的聚合物 B 丙烯酸酯橡胶 B. 2 优选是由丙烯酸烷基酯, 任选地与最高相当于 B. 2 的 40 wt%其他可聚合、烯键不饱和单体制备的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 $C_1 \sim C_8$ 烷基酯, 例如甲基、乙基、丁基、正辛基及 2-乙基己基的酯; 卤代烷基酯, 优选卤代 $C_1 \sim C_8$ -烷基酯, 例如丙烯酸氯代乙基酯以及这些单体的混合物。

30 具有多于 1 个可聚合双键的单体也可参与聚合, 以便产生交联。交联(作用)单体的优选例子是 3~8 个碳原子不饱和单羧酸和 3~12 个碳原子的不饱和单羟基醇或者 2~20 个碳原子、有 2~4 羟基的饱和多

元醇的酯，例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙基酯；多不饱和杂环化合物，例如三乙烯基及三烯丙基的氰尿酸酯；多官能乙烯基化合物，例如二-和三乙烯基苯；以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

- 5 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯及具有至少 3 个烯键不饱和基团的杂环化合物。

尤其优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、三丙烯酰六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的用量优选
10 介于 0.02~5，尤其 0.05~2 wt%，以接枝主链 B.2 为基准。

有利的是，将具有至少 3 个烯键不饱和基团的环状交联单体数量限制在低于接枝主链 B.2 的 1 wt%的水平。

除丙烯酸酯以外，可任选用于制备接枝主链 B.2 二烯的“其他”优选可聚合烯键不饱和单体例如是，丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、
15 丙烯酰胺、乙烯基 $C_1 \sim C_6$ -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。优选作为接枝主链 B.2 的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少为 60 wt%的乳液聚合物。

另一类合适的接枝主链 B.2 是具有活性交联部位的硅橡胶，例如描述在 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 及 DE-OS
20 3 631 539 中。

接枝主链 B.2 的凝胶含量是在适当溶剂中测定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 《聚合物分析学》卷I和II, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 1977)。

平均粒度 d_{50} 是这样一种颗粒直径，小于和大于该直径的颗粒各占
25 50 wt%。该数值可采用超离心法测定 (W. Scholtan, H. Lange, 《胶体及聚合物杂志》250(1972), 782~1796)。

组分 C

组分 C 包含 1 种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 C.1 和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯 C.2。

30 合适的乙烯基(共)聚合物 C.1 是至少 1 种下列单体的聚合物：乙烯基芳烃、乙烯基氯化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)-烷基酯、不饱和羧酸及不饱和羧酸的衍生物(例如酸酐及酰亚胺)。尤其合适的

(共)聚合物是由下列单体制备的那些:

C. 1. 1 50~99, 优选 60~80 重量份乙烯基芳烃和/或环上取代的乙烯基芳烃(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸($C_1 \sim C_8$)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)以及

C. 1. 2 1~50, 优选 20~40 重量份乙烯基氟化物(不饱和腈), 例如丙烯腈及甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)-烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(例如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如酸酐及酰亚胺)(例如马来酐及 N-苯基马来酰亚胺)。

(共)聚合物 C. 1 是树脂状的、热塑性的且不含橡胶。

C. 1. 1 苯乙烯与 C. 1. 2 丙烯腈的共聚物是尤其优选的。

(共)聚合物 C. 1 是已知的, 可通过自由基聚合, 特别是乳液、悬浮、溶液或本体聚合来制备。该组分 C. 1 (共)聚合物的分子量 M_w (重均, 按光散射或沉降法测定) 介于 15000~200000。

组分 C. 2 聚对苯二甲酸链烷二醇酯是芳族二羧酸或其活性衍生物如二甲酯或酸酐与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物, 乃至这类反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯包含, 相对于二羧酸组分至少 80 wt%, 优选至少 90 wt% 对苯二甲酸残基, 以及相对于二醇组分至少 80 wt%, 优选至少 90 wt% 乙二醇和/或 1, 4-丁二醇残基。

除了对苯二甲酸残基之外, 优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯可包含最高 20 mol%, 优选最高 10 mol% 8~14 个碳原子的其他芳族或环脂族二羧酸或 4~12 个碳原子脂族二羧酸的残基, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二羧酸、4, 4'-联苯二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸等的残基。

除了乙二醇或 1, 4-丁二醇残基之外, 优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯还可包含最高 20 mol%, 优选最高 10 mol% 其他 3~12 个碳原子的脂族二醇或 6~21 个碳原子的环脂族二醇, 例如下列醇的残基: 1, 3-丙二醇、2-乙基-1, 3-丙二醇、新戊二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、1, 4-环己烷二甲醇、3-乙基-2, 4-戊烷二醇、2-甲基-2, 4-戊烷二醇、2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊烷二醇、2-乙基-1, 3-己二醇、2, 2-二乙基-1, 3-丙二醇、

2,5-己二醇、1,4-二(β-羟乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(4-β-羟基乙氧基苯基)丙烷以及2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

- 5 该聚对苯二甲酸链烷二醇酯可通过加入较少量三-或四羟基醇或三-或四元羧酸达到支化，例如按照 DE-OS 1 900 270 及 US-PS 3 692 744 的方法。另一些优选的支化剂是 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷及三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

- 10 尤其优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯是那些仅由对苯二甲酸及其活性衍生物(例如，其二烷基酯)与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的，以及此类聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物。

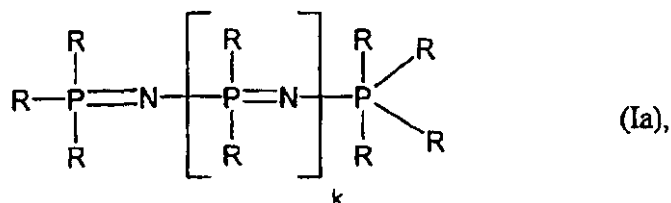
聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物包含 1~50 wt%，优选 1~30 wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50~99 wt%，优选 70~99 wt% 聚对苯二甲酸丁二醇酯。

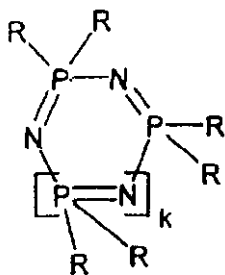
- 15 优选使用的聚对苯二甲酸链烷二醇酯的特性粘度一般介于 0.4~1.5 dl/g，优选 0.5~1.2 dl/g，用乌氏粘度计在 25℃ 苯酚/邻二氯苯(1:1 重量比)中测定。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯可采用已知的方法制备(例如参见《塑料手册》卷VIII，pp. 695 起，Carl Hanser 出版社，慕尼黑 1973)。

20 组分 D

本发明使用的组分 D 磷腈是通式(Ia)的线型磷腈及通式(Ib)的环状磷腈





(Ib),

其中 R 和 k 的含义与上面相同。

可举出如下例子：丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈及氯代烷基磷腈。

5 苯氧基磷腈是优选的。

磷腈可单独地或者以混合物形式使用。通式 (Ia) 和 (Ib) 中的残基 R 可总是相同，或者 2 个或多个残基可彼此不同。

磷腈及其制备描述在，例如 EP-A 728 811、DE-A 1 961 668 及 WO 97/40092 中。

10 组分 E

组分 E 包含超细分散的无机粉末。

本发明使用的超细分散的无机粉末 E 优选由至少 1 种这样的极性化合物组成：该化合物由 1 种或多种周期表主族 1~5 或副族 1~8 的金属，优选由主族 2~5 或副族 4~8，尤其优选由主族 3~5 或副族 4~8 的金属，与至少 1 种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素组成。

优选的化合物例如是，氧化物、氢氧化物、水合氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或胂酸盐。

20 超细分散的无机粉末优选由氧化物、磷酸盐、氢氧化物组成，优选由二氧化钛、二氧化硅、二氧化锡、氧化锌、硫化锌、勃姆石、二氧化锆、氧化铝、磷酸铝、氧化铁，乃至 TiN、碳化钨、AlO(OH)、三氧化二锑、氧化铁、硫酸钠、氧化钒、硼酸锌，硅酸盐如硅酸铝、硅酸镁，1-、2-或 3-维硅酸盐组成。混合物及掺杂化合物也可使用。

25 这些纳米级颗粒还可使用有机分子进行表面改性，以达到与组合物中的聚合物更好地相容的目的。以此种方式可获得疏水或亲水的表面。水合氧化铝例如勃姆石或者二氧化钛，是尤其优选的。

该纳米颗粒的平均颗粒直径小于或等于 200 nm, 优选小于或等于 150 nm, 尤其是 1~100 nm.

粒度及颗粒直径总是指平均颗粒直径 d_{50} 而言, 采用超离心按照 W. Scholtan 等人在《胶体及聚合物杂志》250(1972), 782~796 中的方法测定。

该无机粉末在热塑性模塑组合物中的加入量, 以热塑性材料为基准介于 0.5~40, 优选 1~25, 尤其优选 2~15 wt%.

该无机化合物可采取粉末、糊料、溶胶、分散体或悬浮体等形式。粉末可由分散体、溶胶或悬浮体经沉淀获得。

将粉末结合到热塑性模塑组合物中可采用传统方法实施, 例如对模塑组合物与超细分散无机粉末直接捏合或挤塑。优选的方法包括制成母料, 例如在阻燃添加剂和至少 1 种本发明模塑组合物的组分在单体或溶剂中, 或热塑性组分和超细分散的无机粉末进行共沉淀, 例如通过水乳液与超细分散无机粉末的共沉淀, 任选地采取该超细分散无机材料的分散体、悬浮体、糊料或溶胶的形式。

组分 F

氟化聚烯烃 F 为高分子量的, 其玻璃化转变温度高于 -30°C , 通常高于 100°C , 氟含量优选介于 65~76, 尤其是 70~76 wt%, 平均颗粒直径 d_{50} 介于 0.05~1000, 优选 0.08~20 μm . 氟化聚烯烃 F 的密度通常介于 1.2~2.3 g/cm^3 . 优选的氟化聚烯烃 F 是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯以及乙烯/四氟乙烯等共聚物。氟化聚烯烃是已知的(参见,《乙烯基及相关聚合物》, Schildknecht 著, John Wiley & Sons 公司, 纽约, 1962, pp. 484~494;《氟聚合物》, Wall 著, Wiley-国际科学公司, John Wiley & Sons 公司, 纽约, 卷 13, 1970, pp. 623~654;《当代塑料大全》, 1970~1971, 卷 47, no. 10 A, 1970 年 10 月, McGraw-Hill 公司, 纽约, pp. 134 和 774;《当代塑料大全》, 1975-1976, 1975 年 10 月, 卷 52, no. 10 A, McGraw-Hill 公司, 纽约, pp. 27、28 及 472; 以及 US-PS 3 671 487、3 723 373 及 3 838 092)。

它们可采用已知方法制备, 例如通过四氟乙烯在水介质中在自由基生成催化剂如过二硫酸钠、钾或铵存在下、7~71 kg/cm^2 的压力及 0~200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度, 优选 20~100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度进行聚合(进一步细节例如参

见, 美国专利 2 393 967)。视它们使用的形式而定, 这些材料的密度可介于 $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$, 平均粒度介于 $0.5 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ 。

本发明的优选氟化聚烯烃 F 是四氟乙烯聚合物, 平均颗粒直径 $0.05 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$, 优选 $0.08 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$, 密度 $1.2 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$, 且优选以
5 四氟乙烯聚合物 F 乳液与接枝聚合物 B 乳剂的凝聚混合物形式使用。

可以粉末形式使用的适宜氟化聚烯烃 F 是平均颗粒直径 $100 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ 、密度介于 $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 的四氟乙烯聚合物。

B 与 F 的凝聚混合物的制备是, 首先将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)与精细分散的四氟乙烯聚合物 F 的乳液混合; 适宜四氟乙烯聚合物
10 乳液的固体含量通常介于 $30 \sim 70 \text{ wt\%}$, 尤其是 $50 \sim 60 \text{ wt\%}$, 优选 $30 \sim 35 \text{ wt\%}$ 。

本文所述有关组分 B 的用量可包括由接枝聚合物与氟化聚烯烃制备的凝聚混合物中接枝聚合物的比例。

接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 F 在乳液混合物中的重量比是
15 $95:5 \sim 60:40$ 。乳液混合物随后按已知方法进行凝聚, 例如通过喷雾干燥、冷冻干燥或借助加入无机或有机盐、酸、碱或有机水混溶性溶剂如醇类, 酮类实现凝聚, 优选在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$, 尤其是 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度。需要的话, 可在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$, 优选 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 进行干燥。

合适的四氟乙烯聚合物乳液是传统市售产品, 例如由杜邦公司按
20 商品名 Teflon® 30 N 销售。

本发明的模塑组合物可包含至少 1 种传统添加剂, 例如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和颜料。

本发明的模塑组合物可包含, 相对于总模塑组合物, 最高 35 wt\% 另一种任选地增效的阻燃剂。可举出的另一类阻燃剂的例子是有机磷
25 化合物, 例如描述在 EP-A 363 608、EP-A 345 522 及 EP-A 640 655; 有机卤化物, 例如十溴二苯醚、四溴双酚, 无机卤化物如溴化铵, 氮化合物如蜜胺、蜜胺/甲醛树脂, 无机氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化铝, 无机化合物如氧化锑、偏硼酸钡、hydroxoantimonate(羟配位锑酸)、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、
30 滑石粉、硅酸盐、二氧化硅及氧化锡, 以及硅氧烷化合物。

本发明模塑组合物, 其中包含组分 A~F 以及任选地另一些已知添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂以及抗静电剂

者，可通过这些具体组分按已知方式混合，并将它们放在传统装置如密炼机、挤出机及双螺杆挤出机中在 200℃ ~ 300℃ 的温度熔融混炼并挤出来制备，其中组分 F 优选以上述凝聚混合物形式使用。

各个组分按已知方式的混合可采取顺序或同时加入的方式并且可在大约 20℃ (室温) 或者在较高温度进行。

凭借其优异防燃性能及耐热，以及诸如熔合线强度以及 ESC 行为 (耐应力龟裂) 等方面的优良性能，本发明热塑性模塑组合物适用于生产各种类型模塑件，尤其是要求较高抗破裂的那些。

本发明模塑组合物可用于生产任何种类模塑件。该模塑件尤其可采用注塑法生产。可生产的模塑件例子是：各种外壳，例如家用电器，如榨果汁机、煮咖啡机、食物混合机；用于办公室设备，例如显示器、打印机、复印机；或者建筑行业及汽车零件用复合钢板。它们还可用于电气工程领域，因为它们具有非常好的电气性能。

再有，本发明模塑组合物还可用来生产例如以下模塑件和成形制品：

轨道车辆内部装饰、轮毂盖子、内装小变压器的电器外壳、信息传播及发送装置外壳、医用外壳及包覆层、按摩装置及其外壳、儿童玩具车、墙板要素、安全设备外壳、掀背式 (汽车) 扰流板、隔热运输槽罐、小动物圈养设备、卫生及浴室设施模塑件、通风口格栅、避暑别墅及棚子用模塑件、园艺设备外壳。

另一种加工方法是通过对以前生产的片材或薄膜进行热成形来生产模塑件。

因此，本发明还提供本发明模塑组合物在生产各种模塑件，优选上面提到的那些方面的应用，以及由本发明模塑组合物制造的模塑件。

25 实施例

组分 A

线型双酚 A 基聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.252，其中粘度系按照 0.5 g/100 mL 在溶剂二氯甲烷中的溶液形式在 25℃ 测定的。

组分 B

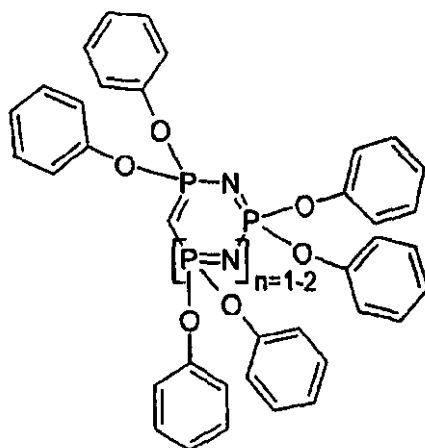
30 接枝聚合物，包含 40 重量份苯乙烯与丙烯腈按 73:27 的比例制备的共聚物，接枝到 60 重量份乳液聚合制备的粒状、交联聚丁二烯橡胶 (平均颗粒直径 $d_{50}=0.28 \mu\text{m}$) 上。

组分 C

苯乙烯/丙烯腈共聚物, 包含苯乙烯/丙烯腈, 按重量比 72:28, 特性粘度 0.55 dl/g (20℃、在二甲基甲酰胺中测定)。

组分 D

- 5 通式如下的苯氧基磷腈



市售品 P-3800, Nippon Soda 公司 (日本) 制造。

组分 E

- 10 Pural[®] 200, 一种氢氧化氧化铝 (Condea 公司 (汉堡, 德国) 提供), 平均粒度约 50 nm.

组分 F

- 15 四氯乙烯聚合物的凝聚混合物形式, 由对应于上述组分 B 的 SAN 接枝聚合物水乳液和一种四氯乙烯聚合物水乳液制成。该混合物中接枝聚合物 B 与四氯乙烯聚合物 F 的重量比是 90 wt%:10 wt%。四氯乙烯聚合物乳液的固体含量为 60 wt%; 平均颗粒直径介于 0.05 ~ 0.5 μm。SAN 接枝聚合物乳液的固体含量为 34 wt%; 平均胶乳颗粒直径 $d_{50}=0.28$ μm。

F 的制备

- 20 四氯乙烯聚合物的乳液 (Teflon 30N, 杜邦公司提供) 与 SAN 接枝聚合物 B 的乳液进行混合, 并以相对于聚合物固体的 1.8 wt% 酚类抗氧化剂进行稳定化。在 85 ~ 95℃, 混合物利用硫酸镁 (Epsom 盐) 水溶液及乙酸的作用在 pH 等于 4 ~ 5 进行凝聚, 过滤并洗涤至实际上不含电解质, 然后, 通过离心移出大部分水, 然后物料在 100℃ 干燥成粉末。

该粉末可与其他组分在所描述的装置中进行混炼。

本发明模塑组合物的制备及试验

诸组分在 3 L 密炼机中进行混合。在 Arburg 270E 型注塑机中，260℃ 制成模塑件。

- 5 对尺寸 80 x 10 x 4 mm 的样品条按照 DIN 53 460 (ISO 306) 测定维卡 B 软化点。

按照 ISO 180/1 A 测定缺口冲击强度 a_k 。

- 10 熔合线强度的测定方法是：按照 DIN 53 453 测定从两面注塑(加工温度 260℃)而成的、尺寸 170 x 10 x 4 mm 的试样在熔合线处的冲击强度。

试样的防火性能按照 UL-Subj. 94 V，针对在注塑机上、260℃ 制备的、尺寸 127 x 12.7 x 1.6 mm 的试样条进行。

UL 94 V 试验的实施程序如下：

- 15 将材料样品成形为 127 x 12.7 x 1.6 mm 的条状。试样条垂直地固定，使得该试样条在每种情况中的底边位于纱布条(敷料)上方 305 mm 处。每个试样条借助 2 次相继的点燃操作，每次持续 10 s，单独点燃，观察每次点燃后的燃烧特征，然后对试样做出评估。试样以本生灯点燃，其天然气蓝色火焰高度为 100 mm (3.8 英寸)，热含量为 3.73×10^4 kJ/m³ (1000 BTU/立方英尺)。

- 20 UL 94 V-0 等级包括，材料按照 UL 94 V 方法测定表现出如下所述性质。这一级的模塑组合物包括，每次暴露于试验火焰后没有一个样品燃烧超过 10 s；每个样品组在经过总共 2 次暴露以后它们表现出的燃烧时间之和均不超过 50 s；它们当中没有一个样品一直到夹在样品上端的夹子处完全烧掉；它们中没有一个样品通过其燃烧液滴或颗粒使布置在样品下面的棉花毛点燃；它们中也没有一个样品在移去试验火焰后持续阴燃超过 30 s。

其他 UL 94 等级表明，由于它们能释放点燃的液滴或颗粒，故防燃或自熄性能较差。这些等级分别是 UL 94 V-1 及 V-2。“不合格”是燃烧时间等于或大于 30 s 的样品等级。

- 30 耐应力龟裂行为 (ESC 行为) 是针对尺寸 80 x 10 x 4 mm、加工温度 260℃ 的样品条进行的。使用的试验介质是 60% (体积) 甲苯与 40% (体积) 异丙醇的混合物。试样先贴在圆弧形靠模上接受预应力处理 (初始

伸长，%)，然后浸泡在室温的试验介质中。根据随初始伸长的增加而在试验介质中出现龟裂或破坏的情况，来评估应力龟裂行为。

下表 1 总括了本发明模塑组合物的性能：

- 5 通过磷腈与超细分散无机粉末的组合使用，所获得的模塑组合物耐热性得到提高，其特征是，具有诸如极佳的缺口冲击强度、耐应力龟裂及熔合线强度等机械性能极佳。令人惊奇的是，本发明模塑组合物的优良阻燃性是在采用明显较少数量磷腈的情况下获得的。

表：模塑组合物及其性能

	1 (对比例)	2	3
组分[重量份]			
A	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4
D	15,0	13,0	11,0
E	-	1,0	1,0
F	4,2	4,2	4,2
性质			
a_k [kJ/m ²]	56	58	59
维卡 B 120 [°C]	101	104	110
a_n (熔合线) [kJ/m ²]	15,8	17,8	17,8
ESC- 行为,			
破坏, 在 [%]	1,6	1,8	2,0
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0