

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

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08K 5/523, C08L 69/00 // (C08L 69/00, 51:04) (C08L 69/00, 55:02, 25:12)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58394 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02241 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 2000 (14.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 139.8 27. März 1999 (27.03.99) 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). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, D-41542 Dormagen (DE). ÖLLER, Manfred [DE/DE]; Ringofenweg 60, D-47809 Krefeld (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, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, 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> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: FLAME-RESISTANT, IMPACT-RESISTANT MODIFIED POLYCARBONATE MOLDING AND EXTRUSION MASSES (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE, SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYCARBONAT-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to flame-resistant polycarbonate molding and extrusion masses that are modified with graft polymers. Said molding and extrusion masses contain oligomeric phosphorus compounds on the basis of bisphenol, especially bisphenol A oligophosphate and have an excellent flame resistance, very good mechanical properties and a high thermal stability.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend oligomere Phosphor-Verbindungen auf Bisphenolbasis, insbes. Bisphenol-A-Oligophosphat, die einen ausgezeichneten Flammschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der 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	Mauritanien	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, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphat-Verbindungen, die einen ausgezeichneten Flammschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Diphosphate sind als Flammschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

EP-0 363 608 beschreibt flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pffropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzmittel.

In EP-A 0 767 204 werden flammwidrige Polyphenylenoxid- (PPO)- bzw. Polycarbonat-Mischungen beschrieben, die eine Mischung aus Oligophosphaten (Typ Bisphenol A (BPA)-Oligophosphat) und Monophosphaten als Flammschutzmittel enthalten. Hohe Gehalte an Flammschutzmittel führen zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

EP-A 0 611 798 und WO 96/27600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten. Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften (Mechanik, Wärmeformbeständigkeit) sehr nachteilig ist.

In EP-A 0 754 531 werden verstärkte PC/ABS-Formmassen beschrieben, die für Präzisionsteile geeignet sind. Als Flammenschutzmittel werden unter anderem auch Oligophosphate des BPA-Typs verwendet. Die hohen Füllstoffanteile wirken sich sehr
5 nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften aus.

EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Ppropfpolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer, ein Phosphat und Tetrafluor-
10 ethylen-Polymere enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Vorteil wird Beständigkeit gegen Schlagzähigkeitsverlust, gegen Hitze und Feuchtigkeit offenbart.

In EP-A 755 977 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, Ppropfcopolymer mit einem Kautschukgehalt < 25 % sowie oligomeren Phosphaten
15 mit Füllgehalt < 8 % und einem N-Wert von $N = 1 - 35$ als Flammenschutzadditive beschrieben. In der Literaturstelle findet sich kein Hinweis auf die Verarbeitbarkeit bei höheren Füllgraden und die Fließnahtfestigkeit. Außerdem sind durch die Begrenzung des Anteiles von Phosphaten Nachteile im Flammenschutz zu erwarten.

20 EP-A 747 424 beschreibt thermoplastische Harze, die Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2 000 und Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2 300 bis 11 000 als Flammenschutzmittel enthalten, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden. Durch die hohen Molekulargewichte der Phosphorverbindungen wird das Fließverhalten der
25 Formmassen deutlich beeinträchtigt.

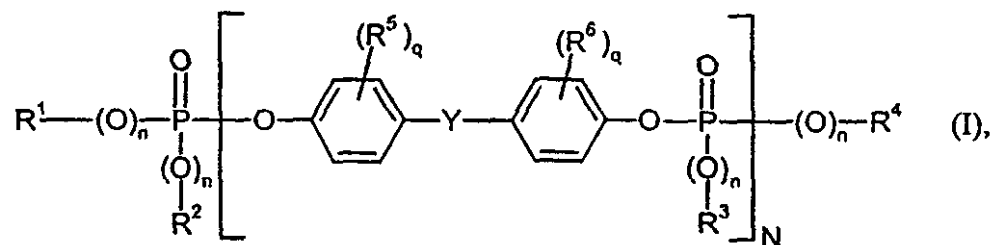
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte mit Ppropfpolymerisat modifizierte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Nachbrenn-
30 zeit im Brandverhalten auszeichnen und wodurch diese Formmassen für die Herstellung von Gehäuseteilen mit komplizierter Geometrie geeignet sind.

- 3 -

Es wurde nun gefunden, daß mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, die Phosphor-Verbindungen mit einer ausgewählten Anzahl von Wiederholungseinheiten enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

5

Gegenstand der Erfindung sind daher mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



10 worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

15

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

20 N 0, 6 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,15 ist,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom bedeuten,

25 Y C_1 - C_7 -Alkyliden, C_1 - C_7 -Alkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- bedeutet.

Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

5 Bevorzugt sind thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

10 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-polymerisat von

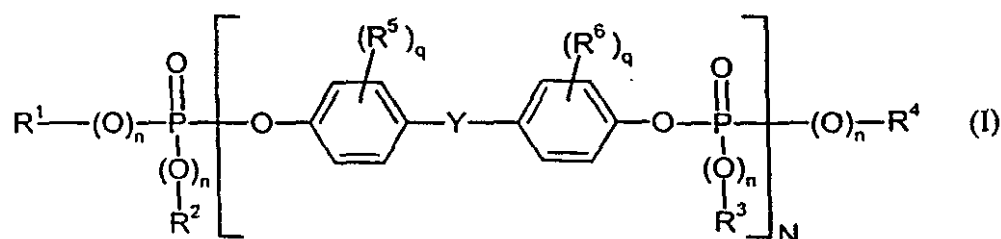
B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

15

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

20 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

25 D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



- 5 -

worin R^1 bis R^6 , Y, n, N und q die oben angegebene Bedeutung haben.

- E) 0 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin.

5

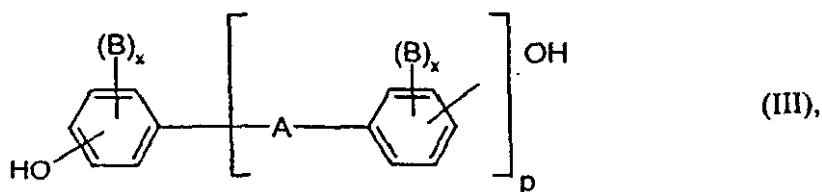
Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 10 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
 lishers, 1964 sowie die 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; zur Herstellung aromatischer
 Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

15

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

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

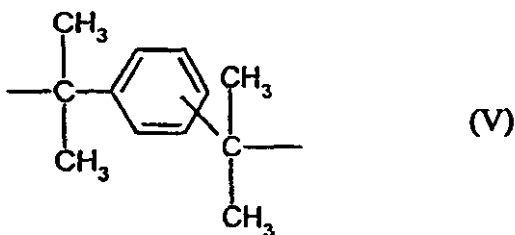
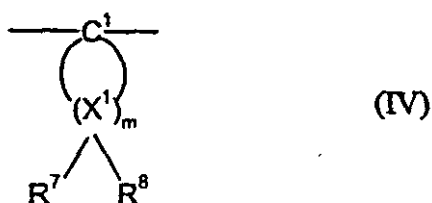


wobei

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,

5

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

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

15 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff
oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

- 7 -

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X^1 , R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl sind.

5 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(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.

10 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
15 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).

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

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher 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.-Butyl-
30 phenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-

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 Streulichtmessung) 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 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 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 Polydiorganosiloxanhaltiger 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 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.

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

5 Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-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.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

20 Die aromatischen Polyestercarbonate 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-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte 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-

30

hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-ben-
5 zol, 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.

10 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
15 kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate 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-
20 Lösung bei 25°C).

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

25 Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

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

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 $< -20^{\circ}\text{C}$.

5 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,6 μm , besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15

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).

20

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.

25

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

30

gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

5 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.

10

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 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).

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

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

30 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymeri-

sation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

5 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 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 Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20 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 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 Ppropfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 5 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 10

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven 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 Ppropfgrundlage 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 Ultrazentrifugennmessung (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 (Co)Polymerisate aus

- 5 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 (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 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) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise
- 15 Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

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

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

20

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 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)

25 zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen

30 Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

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.

5

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.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Dirole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 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 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15

20

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 Pentaerythrit.

25

30

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.

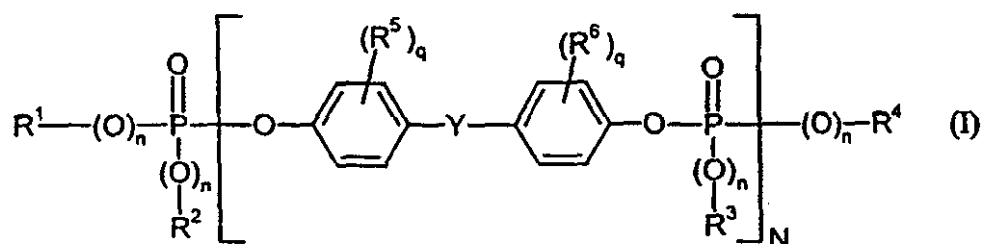
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

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).

15 Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),



20

in der die Reste die o.g. Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).

25

Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^4 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind

5 Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können mit Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

10

R^5 und R^6 bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht vorzugsweise für C_1 - C_7 -Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen, ganz besonders bevorzugt für Isopropyliden.

15

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

20

N kann Werte von 0,5 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,15 annehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall ist N ein Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch Monophosphorverbindungen ($N=0$) enthalten sein.

25

Die mittleren N-Werte können bestimmt werden in dem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für N berechnet werden.

30

Komponente E

Als weitere Komponente können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden.

5

Die fluorierten Polyolefine E 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 E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E 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, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

20

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 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 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

25

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E 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/cm^3 und werden vorzugsweise in Form

30

einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfropfpolymerisate B eingesetzt. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

5

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³ und werden von den Firmen DuPont als Teflon und Dyneon GmbH, (Burgkirchen, Deutschland) unter dem Handelsnamen Hostaflon® PTFE angeboten.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

15

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

20

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 organi-
sche Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anor-
ganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie
Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie
Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetabo-
rat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammonium-
molybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid

25

30

und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Als Flammenschutzmittel können weiterhin auch Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.

5

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe 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 Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

10

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

15

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

20

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihre hohe Wärmeformbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften.

25

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-

30

- 22 -

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.

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

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
- 10 3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
- 15 8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
- 20 13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

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

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.

30

Beispiele

Komponente A

- 5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,255, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 B.1:
Pffropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen 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 unter Verwendung eines Redoxinitiators aus t-Butylhydroperoxid und Ascorbinsäure.

15

B.2: Silikonpfropfkautschuk

1. Herstellung der Silikonkautschuk-Emulsion

- 20 38,4 Gew.-Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 1,2 Gew.-Teile Tetramethyl-tetravinylcyclotetrasiloxan und 1 Gew.-Teil Mercaptopropylmethyldimethoxysilan werden miteinander verrührt. 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure werden zugefügt, anschließend 58,4 Gew.-Teile Wasser innerhalb einer Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremulsion wird
25 mit Hilfe einer Hochdruckemulgiemaschine zweimal bei 200 bar homogenisiert. Man gibt weitere 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure hinzu. Die Emulsion wird 2 Stunden bei 85°C und anschließend 36 Stunden bei 20°C gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5n-NaOH. Es resultiert eine stabile Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 Gew.-%. Das Polymer
30 besitzt einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol; der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} beträgt 300 nm.

2. Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks

In einem Reaktor werden vorgelegt:

5

2107 Gew.-Teile Latex gemäß 1) und
1073 Gew.-Teile Wasser.

10

Nach Initiierung mit einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat in 195 Gew.-Teilen Wasser bei 65°C werden jeweils folgende Lösungen zur Herstellung des Pfropfkautschuks innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig eingespeist:

15

Lösung 1: 540 Gew.-Teile Styrol und
210 Gew.-Teile Acrylnitril;

Lösung 2: 375 Gew.-Teile Wasser und
15 Gew.-Teile Natriumsalz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren.

20

Anschließend wird jeweils innerhalb von 6 Stunden bei 65°C auspolymerisiert. Es resultiert ein Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-%.

25

Nach Koagulation mit einer wäßrigen Magnesiumchlorid/Essigsäurelösung, Filtration und Trocknung im Vakuum werden die Pfropfpolymerisate in Form weißer Pulver erhalten.

B.3: Acrylatpfropfkautschuk

30

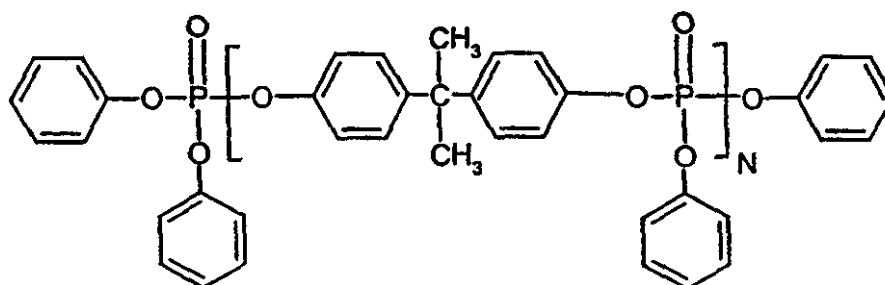
Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polyacrylatkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

B.4: EPDM-Pfropfkautschuk

- Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 50 Gew.-Teile vernetzten EPDM-Kautschuk der Fa. Uniroyal Chemical Company, Handelsname Royaltuf 372 P20.

Komponente C

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

Komponente D

15

- D.1 N = 0,5
 D.2 N = 0,8
 D.3 N = 1,06
 20 D.4 N = 1,10
 D.5 N = 1,13
 D.6 N = 1,7

- Zur Bestimmung des mittleren N-Wertes werden zuerst die Anteile der monomeren und oligomeren Phosphate durch HPLC-Messungen bestimmt:

Säulentyp: LiChrosorp RP-8

Elutionsmittel im Gradienten:

- 26 -

Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0

Konzentration 5 mg/ml

5 Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten Mono- und Oligophosphate werden dann nach bekannten Verfahren die zahlengewichteten Mittelwerte berechnet.

Komponente E

10 Teflon® 30N der Firma DuPont, Wilmington, Delaware, U.S.A.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

15 Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgußmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

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

20 Die Bestimmung der Fließnahtfestigkeit erfolgt nach DIN 53 453.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457.

25 Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

Tabelle 1**Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Ver- gleich								
Komponenten [Gew.-Tle.]									
A	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4
B.1	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6			
B.2	10,6						10,6		
B.3	10,6							10,6	
B.4	10,6								10,6
C	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
D.1 (Vergleich)	12,0	-	-	-	-	-			
D.2	-	12,0	-	-	-	-			
D.3	-	-	12,0	-	-	-	12,0	12,0	12,0
D.4	-	-	-	12,0	-	-			
D.5	-	-	-	-	12,0	-			
D.6	-	-	-	-	-	12,0			
E	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PETS*	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften									
Vicat B 120 [°C]	93	98	102	103	104	106	102	103	103
Zugfestigkeit (N/mm ²)	54,2	57,8	58,0	58,3	58,5	55,5	57,5	58,7	58,3
UL 94 V 1,6 mm									
Gesamtnach- brennzeit [s]	21	28	36	36	38	65	20	35	38
Bewertung	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	VO	VO	VO
Fließnahtfestigkeit auf [kJ/m ²]	5,8	6,2	7,9	8,6	8,8	8,3	7,3	9,4	9,0

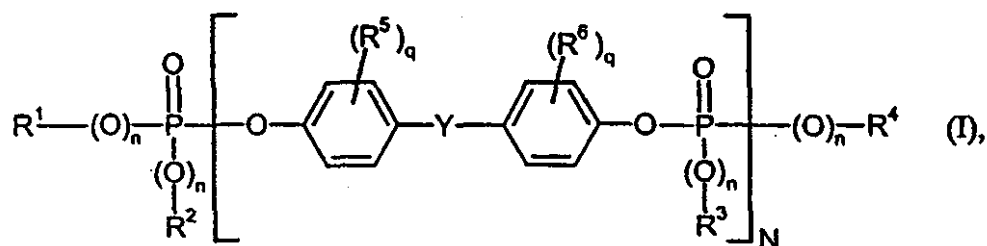
- 28 -

Aus der Tabelle 1 wird deutlich, daß nur die erfindungsgemäßen Formmassen eine optimale Eigenschaftskombination aus Wärmeformbeständigkeit, Zug-E-Modul, Fließverhalten und Flammschutz aufweisen. Besitzen die als Flammschutzmittel eingesetzten Phosphate niedrigere Kondensationsgrade, so ist zwar Fließverhalten und Flammschutz günstiger, Wärmeformbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit erreichen jedoch nicht das für viele Anwendungen geforderte Niveau.

Patentansprüche

1. Mit Pfropfpolymerisat modifizierte thermoplastische Polycarbonat-Form-
masse, enthaltend eine Phosphorverbindung der Formel (I)

5



worin

- 10 R^1, R^2, R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen
substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen
und/oder Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder
 C_7 - C_{12} -Aralkyl,

- 15 n unabhängig voneinander 0 oder 1,

- q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

- N 0, 6 bis 4 bedeuten,

- 20 R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen bedeuten,

- Y C_1 - C_7 -Alkyliden, C_1 - C_7 -Alkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, C_5 - C_{12} -Cyc-
loalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- bedeutet.

- 25 2. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphor-
Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

h. 24 33 591

- 30 -

3. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 18 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).
4. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).
5. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei N in Formel (I) 0,9 bis 2,5 bedeutet.
6. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei N in Formel (I) 1 bis 1,15 bedeutet.
7. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat.
8. Formmasse nach Anspruch 7, enthaltend 1 bis 40 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat.
9. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend Pfropfpolymerisate aus
5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf

h. M 33591

5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

10. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend

5

A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat

B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von

10

B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

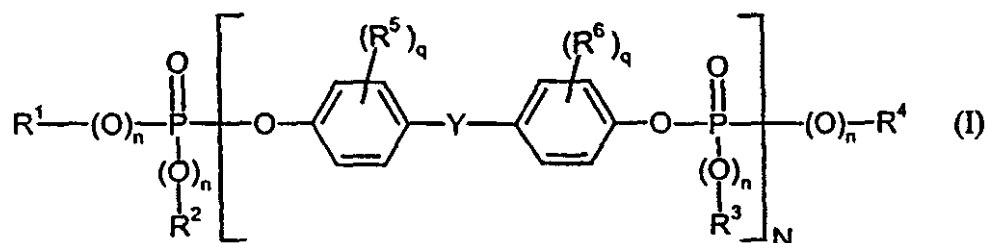
B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$,

15

C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Poly-alkylenterephthalate,

20

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



E) 0 bis 3 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

25

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden oder Methylen steht.

h. A 33 59-1

- 32 -

12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Pfropfgrundlage B.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Mischungen davon.
- 5
13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.
- 10
14. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
15. Formkörper, erhältlich aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

15

he J 33 55-1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02241

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/523 C08L69/00 ///((C08L69/00,51:04),(C08L69/00,55:02,25:12)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 27600 A (KATSUMATA TSUTOMU ;UEDA EIJI (JP); KASAHARA HIDEO (JP); ASAHI CHEM) 12. September 1996 (1996-09-12) in der Anmeldung erwähnt & US 6 083 428 A 4. Juli 2000 (2000-07-04) Ansprüche 1,2; Beispiele 6-9; Tabelle 3 Spalte 11, Zeile 1 - Zeile 12	1-4,7-15
X	EP 0 611 798 A (ASAHI CHEMICAL IND) 24. August 1994 (1994-08-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,12,15-18; Beispiel 23; Tabellen 1,10 Seite 7, Zeile 26 -Seite 9, Zeile 43	1-4,7-15
X	DE 197 34 661 A (BAYER AG) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche 1-14; Beispiel 4	1-4,7-15
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krische, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 864 004 A (SUNG RYONG KIM ET AL) 26. Januar 1999 (1999-01-26) Anspruch 1; Beispiele 1-3 Spalte 5, Zeile 17 - Zeile 23 Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 65 ---	1-4, 7-15
X	BRIGHT ET AL: "aromatic oligomeric phosphates" ANNU. TECH. CONF.-SOC. PLAST. ENG., Bd. 56, Nr. 3, 26. April 1998 (1998-04-26), Seiten 2875-2879-9, XP002101625 das ganze Dokument ---	1-4, 7-12, 14, 15
X	EP 0 816 434 A (BASF AG) 7. Januar 1998 (1998-01-07) Ansprüche 1-4, 8, 9; Beispiel 1 Seite 8, Zeile 57 -Seite 9, Zeile 20 ---	1-4, 7-10, 12-15
X	EP 0 522 397 A (BAYER AG) 13. Januar 1993 (1993-01-13) Ansprüche 1, 8, 9, 11; Beispiel 3; Tabelle 1 ---	1-4, 7-15
P, X	FR 2 781 807 A (CHEIL IND INC) 4. Februar 2000 (2000-02-04) Ansprüche 1-11; Beispiel 1; Tabelle 4 Seite 6, Zeile 7 - Zeile 21 Seite 17, Zeile 20 -Seite 18, Zeile 12 Seite 20, Zeile 15 -Seite 23, Zeile 5 ---	1-5, 7-15
P, X	EP 0 936 243 A (GEN ELECTRIC) 18. August 1999 (1999-08-18) Ansprüche 1, 5-9; Beispiel 2 Seite 9, Zeile 44 -Seite 10, Zeile 2 ---	1-5, 7-15
E	DE 198 53 108 A (BAYER AG) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Ansprüche 1-5, 12-14; Beispiel 3 ---	1-10, 12-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02241

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9627600 A	12-09-1996	DE 19681298 T US 6083428 A	02-04-1998 04-07-2000
EP 0611798 A	24-08-1994	DE 69321704 D DE 69321704 T FI 940464 A KR 163445 B US 5455292 A CN 1082074 A, B WO 9403535 A JP 2672932 B JP 7053876 A JP 6100760 A	26-11-1998 01-07-1999 07-02-1994 15-01-1999 03-10-1995 16-02-1994 17-02-1994 05-11-1997 28-02-1995 12-04-1994
DE 19734661 A	18-02-1999	AU 9070898 A WO 9907782 A EP 1003810 A	01-03-1999 18-02-1999 31-05-2000
US 5864004 A	26-01-1999	DE 19843922 A GB 2329639 A	01-04-1999 31-03-1999
EP 0816434 A	07-01-1998	DE 19626156 A JP 10060246 A	08-01-1998 03-03-1998
EP 0522397 A	13-01-1993	DE 4123041 A JP 5214231 A US 5272193 A	14-01-1993 24-08-1993 21-12-1993
FR 2781807 A	04-02-2000	KEINE	
EP 0936243 A	18-08-1999	CN 1229102 A JP 11310695 A	22-09-1999 09-11-1999
DE 19853108 A	25-05-2000	WO 0029476 A	25-05-2000

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/523

C08L 69/00

/(C08L69/00,51:

04)

(C08L69/00,55: 0

2,25: 12)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805626.9

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347431A

[22] 申请日 2000.3.14 [21] 申请号 00805626.9

[30] 优先权

[32] 1999.3.27 [33] DE [31] 19914139.8

[86] 国际申请 PCT/EP00/02241 2000.3.14

[87] 国际公布 WO00/58394 德 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.27

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·埃克 M·措贝尔 D·维特曼

T·德尔 M·厄勒

[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 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 阻燃的、耐冲击改性的聚碳酸酯模塑组合物

[57] 摘要

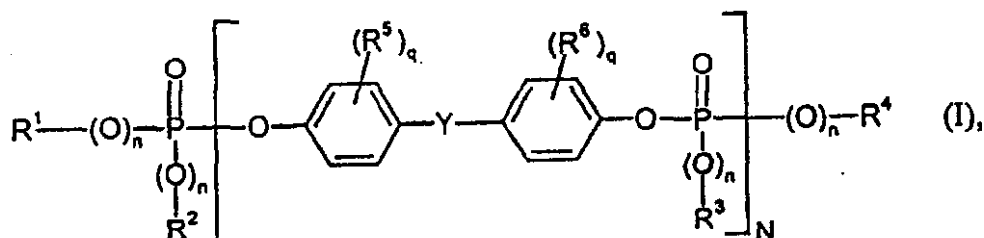
本发明涉及用接枝聚合物改性了的阻燃聚碳酸酯模塑组合物。该组合物含有基于双酚、尤其是双酚 A 低聚磷酸酯的低聚的磷化合物，具有优异的阻燃性能、非常好的机械性能和高热稳定性。

ISSN 1000-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 含有式(I)的磷化合物的、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物,



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地代表任选被卤代的 C_1 - C_8 烷基, 各任选地被卤素和/或烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基, n 相互独立地代表 0 或 1,

q 相互独立地代表 0、1、2、3 或 4,

N 为 0.6-4,

R^5 和 R^6 相互独立地代表 C_1 - C_4 烷基或卤素,

Y 代表 C_1 - C_7 亚烷基 (alkylidene)、 C_1 - C_7 亚烷基 (alkylene)、 C_5 - C_{12} 环亚烷基 (cycloalkylene)、 C_5 - C_{12} 环亚烷基 (cycloalkylidene)、
-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-.

2. 根据权利要求 1 的模塑组合物, 其含有 0.5-20 重量份的磷化合物(I)或磷化合物(I)的混合物.

3. 根据权利要求 1 的模塑组合物, 其含有 1-18 重量份的磷化合物(I)或磷化合物(I)的混合物.

4. 根据权利要求 1 的模塑组合物, 其含有 2-16 重量份的磷化合物(I)或磷化合物(I)的混合物.

5. 根据权利要求 1-4 的模塑组合物, 其中式(I)中 N 为 0.9-2.5.

6. 根据权利要求 1-4 的模塑组合物, 其中式(I)中 N 为 1-1.15.

7. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其含有 0.5-60 重量份的接枝聚合物.

8. 根据权利要求 7 的模塑组合物, 其含有 1-40 重量份的接枝

聚合物。

9. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其含有 5-95 重量份的一种混合物在 5-95 重量份的玻璃化转变温度低于 -10°C 的橡胶上的接枝聚合物, 其中所述混合物是下列组分的混合物:

5 50-95 重量份的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基在环上取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯、丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯或这些化合物的混合物, 和

10 5-50 重量份的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯、丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯、顺丁烯二酸酐、 C_1 - C_4 烷基-或苯基-N-取代的顺丁烯二酰亚胺或这些化合物的混合物。

10. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其中含有

A) 40-99 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5-60 重量份的 B. 1) 接枝在 B. 2) 上的接枝聚合物:

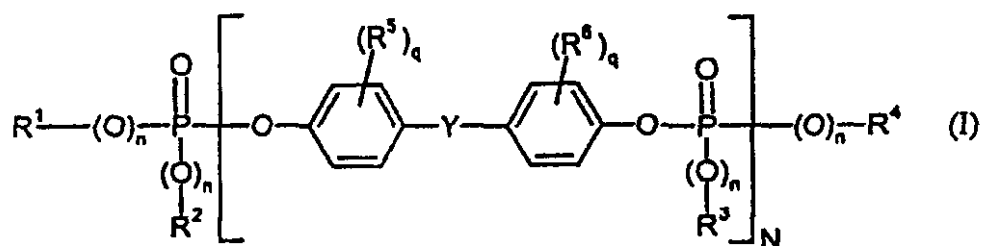
B. 1) 5-95wt. % 的一种或多种乙烯基单体,

15 B. 2) 95-5wt. % 的一种或多种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝主链,

C) 0-45 重量份的至少一种选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的热塑性聚合物,

D) 0.5-20 重量份的通式 (I) 的磷化合物:

20



E) 0-3 重量份的氟代聚烯烃。

11. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其中在式 (I) 中 Y 表示异亚丙基或亚甲基。

25 12. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其含有二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶或乙烯/丙烯/二烯橡胶或其混合物作为接枝主链 B. 2.

13. 根据权利要求 1-12 之一的模塑组合物，其中它们含有至少一种选自下列的添加剂：稳定剂、颜料、脱模剂、流动助剂和/或抗静电剂、填料和增强材料。

14. 前述权利要求之一的模塑组合物在生产模塑制品方面的用途。

15. 可由前述权利要求之一的模塑组合物获得的模塑制品。

说明书

阻燃的、耐冲击改性的聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及含有磷酸酯化合物的阻燃的接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物，该组合物具有优异的阻燃性能、非常好的机械性能和高的耐热性。

二磷酸酯是已知的阻燃添加剂。JP 59 202 240 描述了从氯氧化磷、二酚如氢醌或双酚 A 和单酚如苯酚或甲酚生产这样一种产品的方法。这些二磷酸酯可以在聚酰胺或聚碳酸酯中用作阻燃剂。然而，该
10 文献没有给出任何由于向聚碳酸酯模塑组合物中加入低聚的磷酸酯而带来的改进的耐热性的说明。

EP-A-0 363 608 描述了由芳族聚碳酸酯、含有苯乙烯的共聚物或接枝共聚物和作为阻燃剂的低聚磷酸酯形成的阻燃聚合物混合物。

15 EP-A-0 767 204 描述了含有低聚磷酸酯(双酚 A (BPA)低聚磷酸酯类型的)和单磷酸酯的混合物作为阻燃剂的阻燃聚亚苯基氧化物(PP0)或聚碳酸酯混合物。提高的阻燃剂含量导致了不利的机械性能和降低的耐热性。

20 EP-A-0 611 798 和 WO 96/27600 描述了一些模塑组合物，该模塑组合物除了含聚碳酸酯外还含有低聚的、末端烷基化的 BPA 型磷酸酯。由于烷基化，要求提高的含量以实现有效的阻燃性，这对许多应用性能(机械性能、耐热性)是极其不利的。

EP-A-0 754 531 描述了用于精密部件的增强的 PC/ABS 模塑组合物。也使用的阻燃剂包括尤其是 BPA 型低聚磷酸酯。提高的填料含量
25 对机械性能具有极其不利的影响。

EP-A 771 851 描述了一些模塑组合物，该模塑组合物含有芳族聚碳酸酯、基于二烯橡胶的接枝聚合物、SAN 共聚物、磷酸酯和四氟乙烯聚合物，其中聚碳酸酯具有不同的分子量。耐冲强度损失、耐热和耐湿性作为优点被声明。

30 EP-A 755 977 描述了由芳族聚碳酸酯、橡胶含量小于 25% 的接枝聚合物以及加入量小于 8% 和 N 值为 $N = 1 - 35$ 的低聚磷酸酯作为

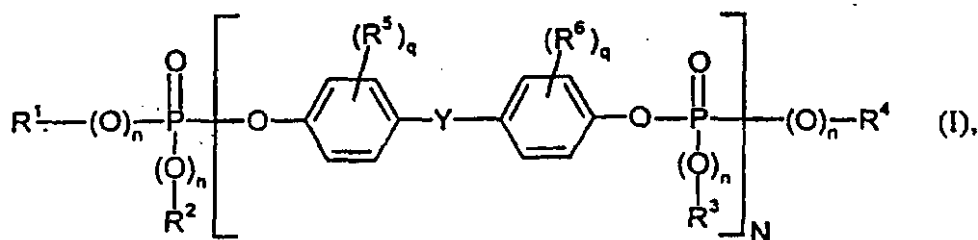
阻燃添加剂而制备的聚合物混合物。该文献既没有说明在高填料含量时的可加工性也没有说明焊缝强度。由于磷酸酯含量的限制，所以也可以预期其与阻燃性有关的缺点。

EP-A 747 424 描述了一些热塑性树脂，它们含有分子量为大约 500 - 2000 的磷酸酯化合物和分子量为大约 2300 - 11000 的磷酸酯化合物作为阻燃剂，其中列出了许多热塑性树脂。提高的磷化合物的分子量明显损害了模塑组合物的流动行为。

本发明的目的是提供阻燃的、接枝聚合物改性的 PC 模塑组合物，其以非常好的机械性能、提高的耐热性和在燃烧行为中的低燃烧时间而区别，因此，它们适于生产复杂几何结构的房屋构件。

现已发现，含有具有选择数量的重复单元的磷化合物的、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物具有所希望范围的性能。

因此，本发明提供含有式 (I) 的磷化合物的、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物，



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地代表任选被卤代的 C_1 - C_8 烷基，各任选地被卤素和/或烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基，

n 相互独立地代表 0 或 1，

q 相互独立地代表 0、1、2、3 或 4，

N 为 0.6-4，优选 0.9-2.5，特别是 1-1.15，

R^5 和 R^6 相互独立地代表 C_1 - C_4 烷基、优选甲基，或卤素、优选氯和/或溴，

Y 代表 C_1 - C_7 亚烷基 (alkylidene)、 C_1 - C_7 亚烷基 (alkylene)、 C_5 - C_{12} 环亚烷基 (cycloalkylene)、 C_5 - C_{12} 环亚烷基 (cycloalkylidene)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

所述的热塑性模塑组合物优选含有 0.5-20、特别优选 1-18 和特别是 2-16 重量份的磷化合物 (I) 或磷化合物 (I) 的混合物。

优选的热塑性模塑组合物是含有下列的那些：

A) 40-99、优选 60-98.5 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

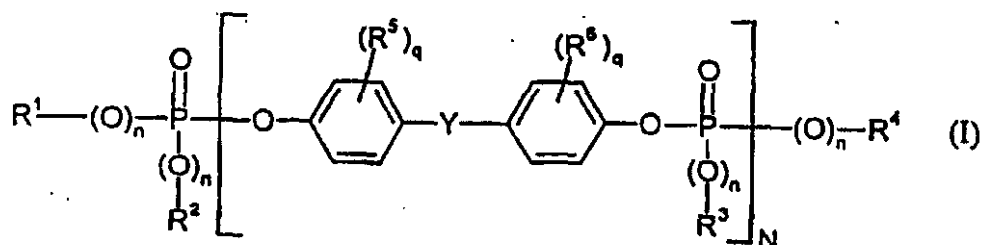
B) 0.5-60、优选 1-40、特别优选 2-25 重量份的 B. 1) 接枝在 B. 2) 上的接枝聚合物：

B. 1) 5-95、优选 30-80% (重量) 的一种或多种乙烯基单体，

B. 2) 95-5、优选 20-70% (重量) 的一种或多种玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $< 0^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的接枝主链，

C) 0-45、优选 0-30、特别优选 2-25 重量份的至少一种选自乙烯基 (共) 聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的热塑性聚合物，

D) 0.5-20、优选 1-18、特别优选 2-16 重量份的通式 (I) 的磷化合物：



其中 $\text{R}^1 - \text{R}^6$ 、Y、n、N 和 q 具有上述意义，

E) 0-3、优选 0.05-2、特别优选 0.1-0.8 重量份的氟代聚烯烃。

组分 A

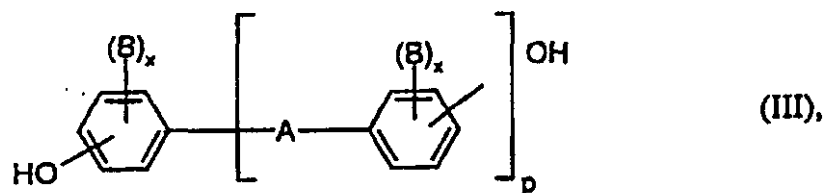
根据本发明适合的组分 A 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的，或者可以用文献中的已知方法进行制备 (对于芳族聚碳酸酯的制备可参见，如施耐尔 (Schnell)，“聚碳酸酯化学和物理”，内部科学 (Interscience) 出版社，1964，以及 DE-AS 1 495

626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610 和 DE-OS 3 832 396; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备可参见, 如 DE-OS 3 077 934)。

5 芳族聚碳酸酯的制备是通过, 例如, 二酚与碳酰卤、优选光气和 /或与芳族二酰卤、优选苯二酰卤, 采用相界面聚合方法, 任选地使用链终止剂如单酚并且任选地使用三官能度或多于三官能度的支化剂如三酚或四酚反应来进行的。

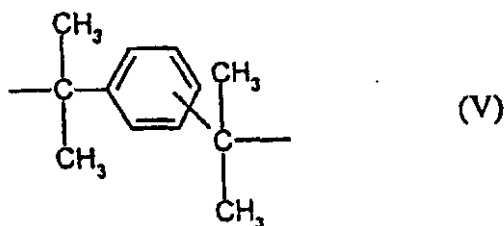
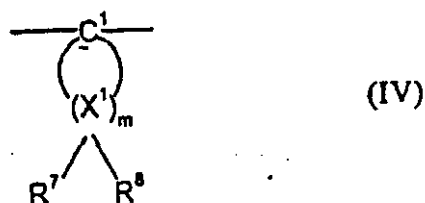
优选用于生产芳族聚碳酸酯和 /或芳族聚酯碳酸酯的二酚是式 (III) 的化合物

10



其中

A 为单键, C₁-C₅ 亚烷基 (alkylene), C₂-C₅ 亚烷基 (alkylidene), C₅-C₆ 环亚烷基 (cycloalkylidene), -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-
15 或 C₆-C₁₂ 亚芳基, 其上可以稠合有任选地含有杂原子的其它芳环, 或式 (IV) 或 (V) 的基团



B 各为 C_1 - C_{12} 烷基, 优选甲基, 或卤素, 优选氯和/或溴,

x 各相互独立地表示 0、1 或 2,

p 为 1 或 0, 和

5 R^7 和 R^8 可以对应各 X^1 进行单独地选择, 并且相互独立地代表氢或 C_1 - C_6 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

X^1 代表碳, 和

m 代表 4-7、优选 4 或 5 的整数, 条件是在至少一个 X^1 原子上 R^7 和 R^8 同时是烷基。

10 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、二(羟基苯基)- C_1 - C_5 烷烃、二(羟基苯基)- C_5 - C_6 环烷烃、二(羟基苯基)醚、二(羟基苯基)亚砷、二(羟基苯基)酮、二(羟基苯基)砷和 α, α -二(羟基苯基)-二异丙基苯, 及其环被溴和/或氯取代的衍生物。

15 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯基亚砷、4,4'-二羟基二苯基砷, 及其二和四溴化或氯化的衍生物, 例如, 2,2-二(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-二(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷或 2,2-二(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。

2,2-二(4-羟基苯基)-丙烷(双酚 A)是特别优选的。

20 二酚可以单独使用或以任何希望的混合物形式使用。

二酚是文献中已知的或通过文献中的已知方法制备的。

25 适合制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂实例包括苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚, 也包括长链烷基酚, 如根据 DE-OS 2 842 005 的 4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚, 或烷基取代基含有总共 8-20 个碳原子的单烷基酚或双烷基酚, 如 3,5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚和 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。所用链终止剂的用量通常是所用具体二酚摩尔总数的 0.5-10% (摩尔)。

30 热塑性芳族聚碳酸酯所具有的重均分子量 (M_w , 例如通过超离心法或光散射法测定) 是 10,000-200,000, 优选的是 20,000-80,000。

热塑性芳族聚碳酸酯可以用已知方法进行支化, 并且特别优选的是引入占所用二酚总量 0.05-2.0% (摩尔) 的具有三官能度或大于三

官能度的化合物，如具有三个或多于三个酚基的化合物。

均聚和共聚碳酸酯都是适合的。根据本发明，制备根据组分 A 的共聚碳酸酯，也可以使用 1-25% (重量)，优选的是 2.5-25% (重量) (占所用二酚总量) 的带有羟基-芳氧基末端基团的聚二有机硅氧烷。这类化合物是已知的 (可见，如美国专利 3 419 634) 或者可以用文献中已知方法制备。有关制备含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的描述可见于，如 DE-OS 3 334 782。

优选的聚碳酸酯，除双酚 A 均聚碳酸酯外，还有双酚 A 与占二酚摩尔总数最多 15% (摩尔) 的其它作为优选或特别优选而提到的二酚，特别是 2, 2-二 (3, 5-二溴-4-羟苯基) -丙烷形成的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二酰卤优选是间苯二酸、对苯二酸、二苯基醚-4, 4'-二羧酸和萘-2, 6-二羧酸的二酰氯。

特别优选的是比例为 1:20-20:1 的间苯二酸的和对苯二酸的二酰氯的混合物。

此外，碳酸酯，优选光气，作为二元酸衍生物在聚酯碳酸酯制备中被使用。

对于芳族聚酯碳酸酯的制备，可能的链终止剂，除已经提及的单酚外，还包括其氯甲酸酯，和可以任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或卤原子取代的芳族单羧酸的酰氯，以及脂肪族 C_2 - C_{22} 单羧酸的酰氯。

对于酚类链终止剂，链终止剂用量占二酚摩尔数的 0.1-10% (摩尔)；而对于单羧酸的酰氯链终止剂，链终止剂的用量占二羧酸的二酰氯摩尔数的 0.1-10% (摩尔)。

芳族聚酯碳酸酯也可以含有被引入的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯既可以是线型的，也可以是用已知方式支化的 (这方面可参见 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934 等)。

可以使用的支化剂包括，例如，3-官能度或大于 3-官能度的酰氯，如 1, 3, 5-苯三酰氯、三聚氰酸三酰氯、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酰氯、1, 4, 5, 8-萘四酰氯或 1, 2, 4, 5-苯四酰氯，其用量为 0.01-1.0% (摩尔) (相对于所用二酰氯)，或 3-官能度或大于 3-官能度的酚，如均苯三酚、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-

二[4,4-二(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-二(4-羟苯基-异丙基)-苯酚、四-(4-羟苯基)-甲烷、2,6-二(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷和1,4-二[(4,4'-二羟基三苯基)-甲基]苯,其用量为所用二酚用量的0.01-1.0%(摩尔)。酚类支化剂可以在一开始与二酚一起加入反应器,而酰氯支化剂可以与酰氯一起加入。

热塑性芳族聚酯碳酸酯的碳酸酯结构单元含量可以根据需要改变。优选的碳酸酯基团含量占酯基团和碳酸酯基团总和的比例最多100%(摩尔),特别优选的是最多80%(摩尔),更优选的是最多50%(摩尔)。芳族聚酯碳酸酯的酯基团和碳酸酯基团两者都可以在缩聚物中以嵌段或无规方式分布。

芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的相对溶液粘度($\eta_{\text{相对}}$)是1.18-1.4,优选的是1.22-1.3(于25℃,对0.5g聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在100ml二氯甲烷中的溶液进行测定)。

热塑性芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独使用,或者根据需要相互混合使用。

组分 B

组分 B 包括一种或多种由下述 B.1 接枝在 B.2 上得到的接枝聚合物:

B.1 5-95、优选 30-80%(重量)的至少一种乙烯基单体,

B.2 95-5、优选 70-20%(重量)的一种或多种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $<0^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的接枝主链,

该接枝主链的平均粒径(d_{50} 值)一般是 $0.05-5\mu\text{m}$,优选 $0.10-0.6\mu\text{m}$,特别优选 $0.1-0.5\mu\text{m}$,非常特别优选 $0.20-0.40\mu\text{m}$ 。

单体 B.1) 优选是下述 B.1.1) 和 B.1.2) 的混合物:

B.1.1 50-99 重量份的乙烯基芳族化合物和/或环被取代的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯)和/或(甲基)丙烯酸的 C_1-C_8 烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)和

B. 1. 2 1-50 重量份的乙烯基氧化物(不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸酯的 C_1-C_8 烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺)(如顺丁烯二酸酐和 N-苯基-顺丁烯二酰亚胺)。

优选的单体 B. 1. 1 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种, 优选的单体 B. 1. 2 选自丙烯腈、顺丁烯二酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

特别优选的单体是 B. 1. 1 的苯乙烯和 B. 1. 2 的丙烯腈。

适合于接枝聚合物 B 的接枝基体 B. 2 是, 例如, 二烯橡胶, EP (D) M 橡胶, 即基于乙烯/丙烯和任选地二烯的橡胶, 丙烯酸酯-、聚氨酯-、硅-、氯丁二烯和乙烯/醋酸乙烯酯-橡胶。

优选的接枝基体 B. 2 是二烯橡胶(如基于丁二烯、异戊二烯等的橡胶)或二烯橡胶的混合物, 或二烯橡胶或其混合物与其它可以共聚的单体(如, 根据 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的单体)的共聚物, 条件是, 组分 B. 2 的玻璃转变温度低于 10°C , 优选低于 0°C , 特别优选低于 -10°C 。

纯的聚丁二烯橡胶是特别优选的。

特别优选的聚合物 B 是例如 ABS 聚合物(乳液、本体和悬浮 ABS), 如在 DE-OS 2 035 390(=US 3 644 574)或在 DE-OS 2 248 242(=GB 1 409 275)或在 Ullmann, *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 第 19 卷(1980), 第 280 页及其后各页中所述的。接枝基体 B. 2 的凝胶含量为至少 30% (重量)、优选至少 40% (重量)(在甲苯中测定)。

接枝聚合物 B 通过游离基聚合例如乳液、悬浮、溶液或本体聚合制备, 优选通过乳液聚合或本体聚合制备。

特别适合的接枝橡胶还有根据美国专利 4 937 285 通过用包含有机氢过氧化物、枯烯氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系的氧化还原引发来制备的 ABS 聚合物。

如已知的, 因为接枝单体在接枝反应期间不必全部接枝到接枝主链中, 所以根据本发明的接枝聚合物 B 被认为也包括通过在接枝主链存在下(共)聚合接枝单体得到的并在后处理期间也被分离的那些产物。

合适的聚合物 B 的丙烯酸酯橡胶 B. 2 优选是由丙烯酸烷基酯任选

地与相对于 B. 2 最多 40wt. % 的其它可聚合的烯属不饱和单体制备的聚合物。优选的可聚合的丙烯酸酯包括 $C_1 - C_8$ 烷基酯例如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯；卤代烷基酯、优选卤代 $C_1 - C_8$ 烷基酯例如丙烯酸氯乙基酯以及这些单体的混合物。

- 5 为了交联的目的，也可以共聚具有一个以上可聚合的双键的单体。优选的交联单体的实例有具有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸与具有 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或具有 2-4 个羟基和 2-20 个碳原子的饱和多元醇的酯，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，例如氰尿酸的三烯丙基和三烯丙基酯；多官能乙烯基化合物，例如二和三烯丙基苯；以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。
- 10 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和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。

- 15 特别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、三丙烯酰基六氢均三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量相对于接枝主链 B. 2 优选是 0.02-5、更优选是 0.05-2wt. %。

有利的是将具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的量限制在接枝主链 B. 2 的 1wt. % 以下。

- 20 除了丙烯酸酯之外可以任选地用来生产接枝主链 B. 2 的优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体有，例如，丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 $C_1 - C_6$ 烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。作为接枝主链 B. 2，优选的丙烯酸酯橡胶是具有至少 60wt. % 的凝胶含量的乳液聚合物。

- 25 其它合适的接枝主链 B. 2 是具有活性接枝部位的硅橡胶，如在 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539 中所述的。

- 接枝主链 B. 2 的凝胶含量是在合适的溶剂中在 25℃ 测定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I & II*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。
- 30

平均粒度 d_{50} 是在其上下粒子各占 50wt. % 的直径。该值可以通过超离心法测定 (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid Z. und Z.*

Polymer, 250(1972), 782-1796).

组分 C

组分 C 含有一种或多种热塑性乙烯基 (共) 聚合物 C.1 和/或聚
5 对苯二酸亚烷基酯 C.2.

适合的乙烯基 (共) 聚合物 C.1 是至少一种选自于乙烯基芳族化合物、乙烯基氯化物 (不饱和腈)、(甲基)丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯、不饱和羧酸及其衍生物 (如酸酐和酰胺) 的单体的聚合物。特别
10 适合的是下述物质的 (共) 聚合物:

C.1.1 50-99、优选 60-80 重量份的乙烯基芳族化合物和/或环
被取代的乙烯基芳族化合物 (如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和对-氯苯乙烯) 和/或 (甲基) 丙
烯酸- (C_1-C_8)-烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸
15 酸乙酯), 和

C.1.2 1-50、优选 20-40 重量份的乙烯基氯化物 (不饱和腈),
如丙烯腈和甲基丙烯腈, 和/或 (甲基) 丙烯酸- (C_1-C_8)-
烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸
叔丁酯) 和/或不饱和羧酸 (如顺丁烯二酸) 和/或不
20 饱和羧酸的衍生物 (例如酸酐和酰亚胺) (如顺丁烯二
酸酐和 N-苯基-顺丁烯二酰亚胺),

(共) 聚合物 C.1 是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的。

由 C.1.1 的苯乙烯和 C.1.2 的丙烯腈形成的共聚物是特别优选
的。

根据 C.1 的 (共) 聚合物是已知的, 并且可以通过自由基聚合制
25 备, 尤其是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合进行制备。(共) 聚合
物的分子量 \bar{M}_w (重均, 通过光散射或沉降法测定) 优选为 15,000-
200,000.

组分 C.2 的聚对苯二酸亚烷基酯是芳族二羧酸或其活性衍生物
如二甲酯或酸酐与脂肪族、脂环族或芳脂族二醇的反应产物, 以及这
30 些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二酸亚烷基酯含有至少占二元羧酸组分 80% (重
量)、优选至少 90% (重量) 的对苯二酸基团和至少占二醇组分 80%

(重量)、优选至少 90% (重量) 的乙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

5 优选的聚对苯二酸亚烷基酯, 除含有对苯二酸基团外, 可以含有最多 20% (摩尔)、优选最多 10% (摩尔) 的其它含有 8-14 个碳原子的芳族或脂环族二元羧酸基团或含有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸基团, 如邻苯二酸、间苯二酸、2,6-萘二酸、4,4'-联苯二酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

10 优选的聚对苯二酸亚烷基酯, 除含有乙二醇或 1,4-丁二醇基团外, 可以含有最多 20% (摩尔)、优选 10% (摩尔) 的其它含有 3-12 个碳原子的脂肪族二醇或含有 6-21 个碳原子的脂环族二醇的基团, 如 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、1,4-二羟甲基环己烷、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、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-羟基乙氧基)苯、2,2-
15 二(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(4-β-羟基乙氧基-苯基)-丙烷和 2,2-二(4-羟基丙氧基-苯基)-丙烷 (DE-OS 2 407 674、2 407 776 和 2 715 932) 的基团。

20 聚对苯二酸亚烷基酯, 可通过引入较少量 3-或 4-元醇或 3-或 4-元羧酸进行支化, 如根据 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744. 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、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

特别优选的聚对苯二酸亚烷基酯是那些只由对苯二酸和其活性衍生物 (如其二烷基酯) 与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二酸亚烷基酯, 及其混合物。

25 聚对苯二酸亚烷基酯的混合物含有 1-50% (重量)、优选 1-30% (重量) 的聚对苯二酸亚乙基酯和 50-99% (重量)、优选 70-99 (重量) 的聚对苯二酸亚丁基酯。

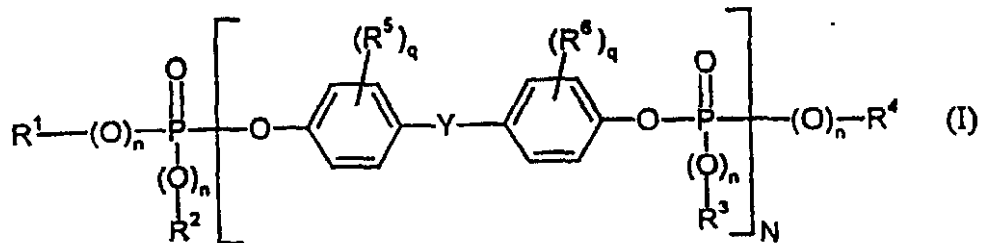
30 优选使用的聚对苯二酸亚烷基酯的特性粘度一般为 0.4-1.5 dl/g, 优选 0.5-1.2 dl/g, 在苯酚/邻二氯苯 (1:1 重量) 中于 25 °C 用乌氏粘度计测定。

聚对苯二酸亚烷基酯可用已知方法制备 (参见, 如塑料手册, 卷 VIII, 第 695 页及之后, 卡尔-汉塞尔-弗来格 (Car-Hanser-Verlag),

慕尼黑 1973)。

组分 D

本发明的模塑组合物含有式 (I) 的磷化合物作为阻燃剂:



其中各取代基具有前面所述的意义。

适于本发明的根据组分 D 的磷化合物一般是已知的 (参考, 如 Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 第 18 卷, 第 301 页及之后, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 12/1 卷, 第 43 页; 贝尔斯坦 (Beistein), 第 6 卷, 第 177 页)。

优选的取代基 R^1-R^4 包括甲基、丁基、辛基、氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、苯基、甲苯基、枯基、萘基、氯苯基、溴苯基、五氯苯基和五溴苯基。特别优选甲基、乙基、丁基、苯基和萘基。

芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以被卤素和/或 C_1-C_4 烷基取代。特别优选的芳基残基是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基以及其溴代和氯代的衍生物。

R^5 和 R^6 相互独立地优选是甲基或溴。

Y 优选代表 C_1-C_7 亚烷基 (alkylene), 特别是异亚丙基 (isopropylidene) 或亚甲基, 最特别优选异亚丙基。

n 在式 (I) 中可以相互独立地为 0 或 1, 优选的是 1。

q 可以是 0、1、2、3 或 4, q 优选是 0、1 或 2。

N 可以为 0.5-4, 优选 0.9-2.5, 特别优选 1-1.15。也可以将各种磷酸酯的混合物用作本发明的组分 D。在这种情况下, N 具有平均值。在该混合物中也可以存在单磷化合物 ($N=0$)。

平均 N 值可以通过用适当的方法 (气相色谱 (GC)、高压液相色谱

(HPLC)、凝胶渗透色谱(GPC))测定磷酸酯混合物的组成(分子量分布)并从其计算N的平均值来测定。

组分 E

5 氟化聚烯烃可以作为进一步的组分加入。

氟化聚烯烃 E 具有高分子量, 并且玻璃化转变温度高于 -30°C , 通常高于 100°C , 优选的氟含量为 65-76% (重量), 特别优选的为 70-76% (重量), 平均粒径为 $d_{50}=0.05-1,000\mu\text{m}$, 优选的为 $0.08-20\mu\text{m}$ 。通常氟化聚烯烃 E 的密度为 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选的氟化聚烯烃 E 是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯的共聚物。氟化聚烯烃是已知的(参考 *Vinyl & Related Polymers*, Schildknecht 著, John Wiley & Sons, Inc., 纽约, 1962, 484-494 页; *Fluoropolymers*, Wall 著, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 纽约, 第 13 卷, 1970, 623-654 页; *Modern*
15 *Plastics Encyclopedia*, 1970-1971, 第 47 卷, no. 10A, 1970 年 10 月, McGraw-Hill, Inc., 纽约, 134 和 774 页; *Modern Plastica Encyclopedia*, 1975-1976, 1975 年 10 月, 第 52 卷, no. 10A, McGraw-Hill, Inc., 纽约, 27、28 和 472 页; US-A 3 671 487、3 723 373 和 3 838 092)。

20 氟化聚烯烃可以由已知方法制备, 例如, 四氟乙烯在水介质中, 使用形成自由基的催化剂, 如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵, 在 $7-71\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力在 $0-200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $20-100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行聚合。(更详细的资料见, 如美国专利 2 393 967)。根据应用形式, 这类材料的密度可以是 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$, 平均粒径可以是 $0.5-1,000\mu\text{m}$ 。

25 本发明优选的氟化聚烯烃 E 是四氟乙烯聚合物, 其平均粒径是 $0.05-20\mu\text{m}$ 、优选 $0.08-10\mu\text{m}$, 密度是 $1.2-1.9\text{g}/\text{cm}^3$, 并且优选是以四氟乙烯聚合物 E 的乳液与接枝聚合物 B 的乳液的凝聚混合物的形式使用。合适的四氟乙烯聚合物乳液是常规的商业产品并由例如 Du Pont 作为 Teflon® 30 N 出售。

30 适合的可以以粉末形式使用的氟化聚烯烃 E 是具有平均粒径为 $100-1,000\mu\text{m}$ 、密度是 $2.0-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的四氟乙烯聚合物并由 Du Pont 作为 Teflon 和 Dyneon GmbH(Burgkichen, 德国)以商品名

Hostaflon® PTFE 提供。

根据本发明的模塑组合物可以含有至少一种传统的添加剂，如润滑剂和脱模剂例如四硬脂酸季戊四醇酯、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强材料以及染料和颜料。

5 所述的填充的或增强的模塑组合物相对于该填充的或增强的模塑组合物可以含有最多 60、优选 10-40wt.% 的填料和/或增强材料。优选的增强材料是玻璃纤维。优选的填料，其也可以具有增强作用，是玻璃珠、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛、钙硅石。

10 根据本发明的模塑组合物，可以含有相对于模塑组合物总量最多 35% (重量) 的任选可具有协同作用的其它阻燃剂。可提及的其它阻燃剂的实例包括，有机卤化合物如十溴二苯醚、四溴双酚，无机卤化合物如溴化铵，氮化合物如三聚氰胺和三聚氰胺/甲醛树脂，无机氢氧化物如氢氧化镁或铝，和无机化合物如氧化铈、偏硼酸钡、水合铈酸盐、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、滑石、硅酸盐、二氧化硅和氧化锡，以及硅氧烷化合物。此外，也可以用单磷化合物、低聚磷化合物或其混合物作为阻燃剂。这样的磷化合物描述在 EP-A 363 608、EP-A 345 522 和 DE-OS 197 21 628 中。

20 根据本发明的模塑组合物，其中含有组分 A-E 以及任选地其它已知的添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂和抗静电剂、填料和增强材料，是用已知的方法将特定组分混合并在温度为 200-300℃ 下用传统设备，如密闭捏和机、挤出机和双螺杆挤出机将混合物熔融混炼和熔融挤出进行制备的，其中组分 E 优选是以已经提到的凝聚混合物的形式使用的。

25 各组分的混合可用已知方法进行，既可以是顺序混合，也可以是同时混合，两者优选的混合温度都是大约 20℃ (室温)，也可以是较高的温度。

因此，本发明还提供制备所述模塑组合物的方法。

30 以其优异的阻燃性能、尤其是短的燃烧时间，以及好的机械性能和提高的耐热性为基础，根据本发明的热塑性模塑组合物适合于所有类型的成型制品的生产，特别是那些有更严格机械性能要求的制品的生产。

5 本发明的模塑组合物适合于所有类型的成型制品的生产。特别是可以通过注射模塑生产的成型制品。可以生产的成型制品实例包括，所有类型的壳体组件，例如，家用器具如压汁机、咖啡机和混合机，或办公设备如监视器、打印机或复印机，或建筑领域的覆盖片材和汽车领域的零部件。因为具有很好的电性能，也可以在电气工程领域应用。

根据本发明的模塑组合物，可以进一步用于以下成型制品或模塑制品的生产，例如：

1. 列车内部装修材料
- 10 2. 轴承端盖
3. 含有小型变压器的电器设备的壳体
4. 数据传输和转换设备的壳体
5. 医用衬垫和壳体
6. 按摩设备及其壳体
- 15 7. 儿童玩具车
8. 片状壁元件
9. 安全设备壳体
10. 阻流板 (Hatchback spoilers)
11. 绝热运输容器
- 20 12. 小动物的护所或照管装置
13. 卫生间和浴室装修模塑制品
14. 通风设备的护栅
15. 庭院和设备库的模塑制品
16. 园艺设备的壳体。

25 另一种加工方法是将已生产的片材或薄膜进行热成型以生产成型制品。

本发明因此也包括根据本发明的模塑制品在生产所有类型的成型制品方面的用途，优选的是在生产上述制品方面的用途，以及使用根据本发明的模塑组合物制造的成型制品。

30

实施例

组分 A

基于双酚 A 的聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.255，以 CH_2Cl_2 为溶剂，在温度为 25°C 、浓度为 $0.5\text{g}/100\text{ml}$ 的条件下测定。

组分 B

B. 1: 用从叔丁基氢过氧化物和抗坏血酸制备的氧化还原引发剂通过乳液聚合将 40 重量份苯乙烯与丙烯腈比例为 73:27 的共聚物接枝到 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶（平均粒径 $d_{50}=0.28\mu\text{m}$ ）上所制得的接枝聚合物。

B. 2: 硅接枝橡胶

1. 硅橡胶乳液的制备

将 38.4 重量份的八甲基环四硅氧烷、1.2 重量份的四甲基四乙氧基环四硅氧烷和 1 重量份的巯基丙基甲基二甲氧基硅烷一起搅拌。加入 0.5 重量份的十二烷基苯磺酸，然后在 1 小时内加入 58.4 重量份的水。在该操作期间剧烈搅拌。在 200 巴下用高压乳化机将预乳液匀化两次。加入另外 0.5 重量份十二烷基苯磺酸。将乳液在 85°C 下搅拌 2 小时，然后在 20°C 下搅拌 36 小时。用 5N NaOH 进行中和。得到了稳定的乳液，其固含量大约为 36wt.%。聚合物的凝胶含量为 82wt.%，在甲苯中测量的；平均粒径 d_{50} 为 300nm。

2. 接枝硅橡胶的制备

先将下列组分引入反应器中：

2107 重量份的根据 1) 的胶乳

1073 重量份的水

用在 65°C 的在 195 重量份的水中的 7.5 重量份的过硫酸钾引发后，在 4 小时的时间内将下列溶液各均匀地分配以产生接枝橡胶：

溶液 1: 540 重量份的苯乙烯，和

210 重量份的丙烯腈

溶液 2: 375 重量份的水，和

15 重量份的 $\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ 烷基磺酸钠盐。

然后在 65°C 下在 6 小时内完成聚合。得到了固含量为大约 33wt.% 的胶乳。

用氯化镁/乙酸水溶液凝胶化、过滤和真空干燥后，得到白色粉末状的接枝聚合物。

B. 3: 丙烯酸酯接枝橡胶

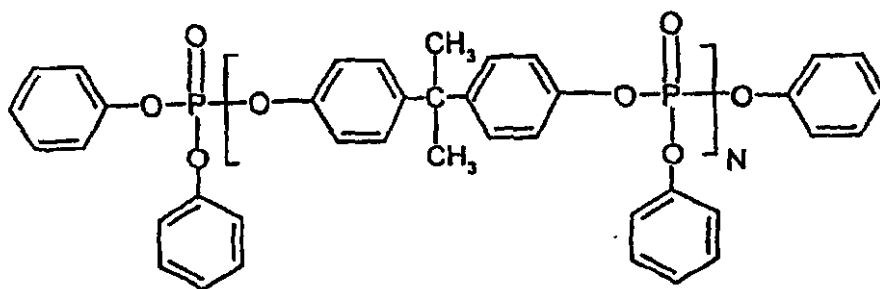
通过乳液聚合将 40 重量份苯乙烯与丙烯腈比例为 72:28 的共聚物接枝到 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶 (平均粒径 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$) 上所制得的接枝聚合物。

5 B. 4: EPDM 接枝橡胶

将 50 重量份苯乙烯与丙烯腈比例为 72:28 的共聚物接枝到 50 重量份交联的 EPDM 橡胶 (得自 Uniroyal Chemical Company, 商品名 Royaltuf 372 P20) 上所制得的接枝聚合物。

组分 C

- 10 苯乙烯/丙烯腈的共聚物, 其苯乙烯/丙烯腈比例为 72:28, 特性粘度为 0.55 dl/g (在二甲基甲酰胺中于 20℃测定)。

组分 D

- 15 D. 1 $N = 0.5$
 D. 2 $N = 0.8$
 D. 3 $N = 1.06$
 D. 4 $N = 1.10$
 D. 5 $N = 1.13$
 20 D. 6 $N = 1.7$

平均 N 值如下测定: 先用 HPLC 测量方法测定单体的和低聚的磷酸酯的比例, HPLC 测量的条件是:

柱的类型: LiChrosorp RP-8

梯度洗脱剂:

- 25 乙腈: 水 50: 50 至 100: 0
 浓度 5 mg/ml

然后以已知的方式从各组分单-和低聚磷酸酯的比例测定加权平均值。

组分 E

Teflon®30 N, 来自 Du Pont, Wilmington, Delaware, USA.

5

根据本发明的模塑组合物的制备和测试

将各组分在 ZSK 32 双螺杆挤出机中与常规的加工助剂一起混合。用型号为 Arburg 270 E 的注射模塑机在 260℃ 生产成型制品。

10 维卡 B 热变形温度, 根据 DIN 53 460 在尺寸为 80 × 10 × 4mm 的棒条上测试。

焊缝强度根据 DIN 53 453 测定。

拉伸强度根据 ISO 527/DIN 53 457 测定。

阻燃性根据 UL 94V 测定。

表 1

模塑组合物的组成和性能

	1. 对比	2	3	4	5	6	7	8	9
组分 (重量份)									
A	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4
B.1	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6			
B.2	10.6						10.6		
B.3	10.6							10.6	
B.4	10.6								10.6
C	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
D.1 (对比)	12.0	-	-	-	-	-			
D.2	-	12.0	-	-	-	-			
D.3	-	-	12.0	-	-	-	12.0	12.0	12.0
D.4	-	-	-	12.0	-	-			
D.5	-	-	-	-	12.0	-			
D.6	-	-	-	-	-	12.0			
E	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PETS*	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
性能									
维卡B 120 [°C]	93	98	102	103	104	106	102	103	103
拉伸强度 [N/mm ²]	54.2	57.8	58.0	58.3	58.5	55.5	57.5	58.7	58.3
UL 94 V 1.6 mm									
总燃烧时间 [s]	21	28	36	36	38	65	20	35	38
等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
焊缝强度 [kJ/m ²]	5.8	6.2	7.9	8.6	8.8	8.3	7.3	9.4	9.0

5 *PETS = 四硬脂酸季戊四醇酯

从表 1 可以很明显地看出, 只有本发明的模塑组合物显示出最佳的耐热性、弹性拉伸模量、流动行为和阻燃性的组合。如果用磷酸酯作为阻燃剂具有较低的缩合度, 虽然流动行为和阻燃性的确更有利, 但耐热性和焊缝强度达不到许多应用所要求的水平。