



(51) Internationale Patentklassifikation 7 :  C08K 5/523, C08L 69/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58395  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02242		(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).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 2000 (14.03.00)		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(30) Prioritätsdaten: 199 14 137.1 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			
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstr. 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Str. 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, D-51375 Leverkusen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Str. 15, D-41542 Dormagen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE MOULDING MATERIALS MODIFIED WITH GRAFT POLYMERS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE MIT PFROPFPOLYMERISAT MODIFIZIERTE POLYCARBONAT-FORMMASSEN

## (57) Abstract

The invention relates to flame-resistant polycarbonate moulding materials modified with graft polymers, containing phosphorus compounds and specially prepared fluorinated polyolefins. Said moulding materials are characterized by excellent flame resistance and very good mechanical properties such as impact strength and ultimate elongation as well as very high stress-crack resistance.

## (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphor-Verbindungen und speziell zubereitete fluorierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Reissdehnung und ein sehr gutes Spannungsrißverhalten aufweisen.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den 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	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Eestland	LR	Liberia				

Flammwidrige mit Pftropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pftropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphor-Verbindungen und speziell zubereitete fluorierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Reißdehnung und ein sehr gutes Spannungsrißverhalten aufweisen.

10 Diphosphate sind als Flammschutzadditive bekannt. In JP 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 15 verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

20 EP-A 363 608 beschreibt flammwidrige Polymermischungen aus aromatischen Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pftropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzmittel. Es wird allgemein erwähnt, daß Tetrafluorethylenpolymere zugesetzt werden können.

25 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 (Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißverhalten) und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

30 EP-A 0 611 798 und WO 96/27600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten.

- 2 -

Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammenschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften (Mechanik, Wärmeformbeständigkeit) sehr nachteilig ist.

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

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

20 In EP-A 755 977 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, Pfropfcopolymer mit einem Kautschukgehalt < 25 % sowie oligomeren Phosphaten mit Füllgehalt < 8 % und einem N-Wert von N = 1 - 35 als Flammeschutzadditive beschrieben. Durch die Begrenzung des Anteiles von Phosphaten als Flammeschutzmittel sind gravierende Nachteile im Flammenschutz zu erwarten.

25 EP-A 747 424 beschreibt thermoplastische Harze, die Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2 000 und von Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2 300 bis 11 000 als Flammeschutzmittel enthalten, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden. Durch die hohen Molekulargewichte der Flammeschutzmittel kann es auch hier zu Nachteilen im Flammenschutz kommen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte mit Pfropfpolymerisat modifizierte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich bei hoher Wärmeformbe-

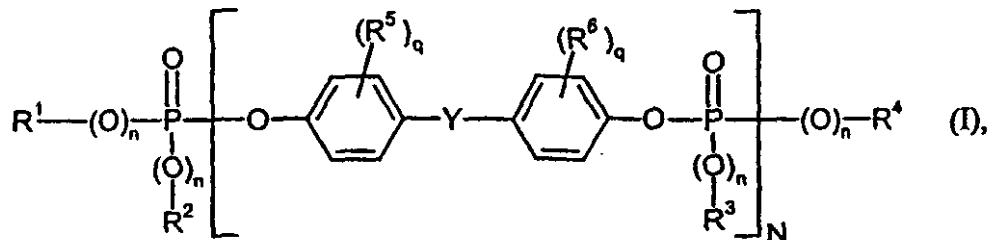
-3-

ständigkeit durch sehr gute mechanische Eigenschaften, ein hohes Maß an Flamm- schutz und ein sehr gutes Spannungsrißverhalten auszeichnen. Damit sind diese Formmassen insbesondere für solche Anwendungen geeignet, bei denen Kontakt mit speziellen Medien wie z.B. Lösungsmittel, Schmiermittel, Reinigungsmittel usw. auftreten kann.

Es wurde nun gefunden, daß mit Propfpolymerat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, die Phosphor-Verbindungen und spezielle Zubereitungen von fluorierten Polyolefinen enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

10

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



15 **worin**

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

20

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

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

25 N 0,9 bis 10, vorzugsweise 0,95 bis 5, insbesondere 1 bis 3 ist,

- 4 -

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, bedeuten,

5 Y C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyliden, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CO- bedeutet,

und fluorierte Polyolefine in Form einer koagulierten Mischung oder als Präcompound.

10 Vorzugsweise werden die fluorierten Polyolefine als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten ausgewählt aus Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und (Co)Polymerisat, wobei das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion dieser Komponenten gemischt und anschließend koaguliert wird oder als Präcompound mit mindestens einer der genannten Komponenten eingesetzt wird, wobei das fluorierte Polyolefine oder Polyolefingemisch als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer dieser Komponenten vermischt und schmelzcompoundiert werden.

20 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 Phosphat-Verbindungen (I).

25 Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,01 bis 3, insbesondere 0,05 bis 2, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile fluorierte Polyolefine in Form spezieller Zubereitungen, als koagulierte Mischung oder Präcompound.

Bevorzugt sind thermoplastische Formmassen enthaltend

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

- 5 -

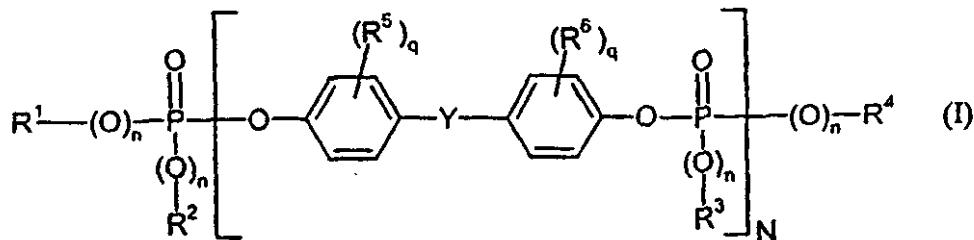
B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Ppropf-polymerisat von

5 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 Ppropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur  $<10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $<0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $<-20^{\circ}\text{C}$ ,

10 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.

15 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)



20 worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^6$ ,  $\text{Y}$ ,  $n$ ,  $N$ , und  $q$  die oben angegebene Bedeutung haben.

E) 0,01 bis 3, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile fluorierte Polyolefine als

25 E.1) koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch E als Emulsion mit

- 6 -

mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird

oder

5

E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefine oder Polyolefingemisch E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und schmelzcompoundiert wird.

10

#### Komponente A

15

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise 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, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

20

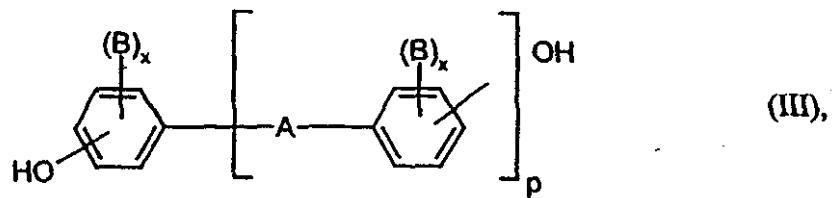
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

25

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

30

- 7 -

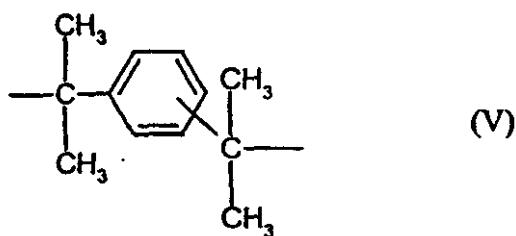
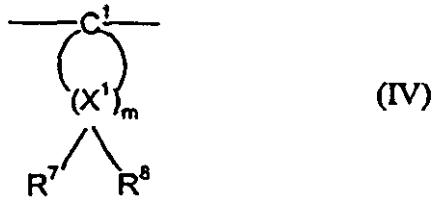


wobei

5 A eine Einfachbindung,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylen,  $C_2$ - $C_5$ -Alkyliden,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

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

10



15 B jeweils  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20

- 8 -

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> 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<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -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 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.

20 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 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.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden 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 Gewichtsmittel-  
10 molekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-  
sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

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

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstel-  
20 lung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis  
25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an ein-  
zusetzenden 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 Molsum-  
men an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten  
30 Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan:

- 10 -

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate 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 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 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, 15 sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

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 Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

25 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).

30 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

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-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]-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 ( $\eta_{rel}$ ) 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 Methylenechlorid-Lösung bei 25°C).

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

- 12 -

**Komponente B**

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfpolymerisate von

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

10 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpolymerisate mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, beson-  
ders bevorzugt < -20°C.

Die Pfpolymerisate B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,10 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40  $\mu\text{m}$ .

15

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaro-  
maten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlor-  
styrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmeth-  
acrylat, Ethylmethacrylat) und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und  
Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B.  
Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie  
Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsä-  
ureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere

30 Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind

- 13 -

ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

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

5

Für die Ppropfpolymerisate B geeignete Ppropfgrundlagen 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.

10

Bevorzugte Ppropfgrundlagen 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), bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-10°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

20

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 Ppropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

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

30

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

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

10 Geeignete Acrylatkautsukte 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

20 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 25 Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

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

- 15 -

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 Ppropfgrundlage B.2.

5

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.

10 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

15

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.

20

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).

25

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), 782-796) bestimmt werden.

**Komponente C**

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

5

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

15

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-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 Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

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

25

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

30

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargröße

wichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

5 Die Polyalkylenphthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethyl-estern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

10 Bevorzugte Polyalkylenphthalate 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.

15 Die bevorzugten Polyalkylenphthalate 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.

20 Die bevorzugten Polyalkylenphthalate 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, 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-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxypyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

- 18 -

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 5 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 Polyalkylen- 10 terephthalate.

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.

15

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.

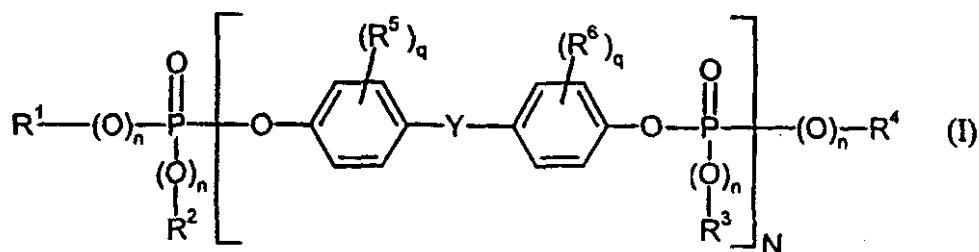
20

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

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

5



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

10 Die erfundungsgemäß 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).

15 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 Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

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

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

- 20 -

Y steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen.

5 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, besonders bevorzugt ist q = 0.

10 N kann Werte von 0,9 bis 10, vorzugsweise 0,95 bis 5, insbesondere 1 bis 3 annehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch Monophosphorverbindungen (N=O) enthalten sein.

15 Die mittleren N-Werte können bestimmt werden, in dem mittels geeigneter Methode [Gaschromatografie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gaspermeationschromatographie (GPC)] die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte 20 für N berechnet werden.

### Komponente E

Als weitere Komponente werden fluorierte Polyolefine zugesetzt.

25 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<sub>50</sub> 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<sup>3</sup>. Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluor-

propylen- 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; 5 "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 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).

10 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidi-sulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vor-zugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-15 Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

20 Erfnungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E werden in Form von Emulsion 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<sup>3</sup> oder in Form von Pulver mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt.

25 Erfnungsgemäß werden die fluorierten Polyolefine E in Form spezieller Zubereitungen eingesetzt:

30 E.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.

oder

5 E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenkneten, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.

10 10 Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind koagulierte Mischungen mit einem Ppropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

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

20 20 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente A, B und C enthält nicht den Anteil des Ppropfpolymerisats, Vinyl(co)polymerisat bzw. Polycarbonat für die koagulierte Mischung gemäß E.1 und E.2.

25 25 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B bzw. (Co)polymerisate zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50. 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 (Wilmington, Delaware, USA) als Teflon® 30 N oder von der Firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Deutschland) als Hostaflon® angeboten.

5

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind weiterhin Präcompounds mit einem Polycarbonat A oder einem Ptfropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

10

Im Präcompound liegt das Verhältnis von Komponente A, B oder C zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50.

15

Geeignete fluorierte Polyolefin-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® CFP 6000 N oder von der Firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Deuthschland) als Hostaflon® TF 2071 angeboten.

20

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

25

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.

30

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammeschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anor-

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

10

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.

20

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.

25

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

30

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 Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor

- 25 -

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
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
- 10 4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
- 15 9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierende Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
- 20 14. Abdeckgitter für Lüftöffnungen
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 30 Formmassen.

**Beispiele****Komponente A**

5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

**Komponente B**

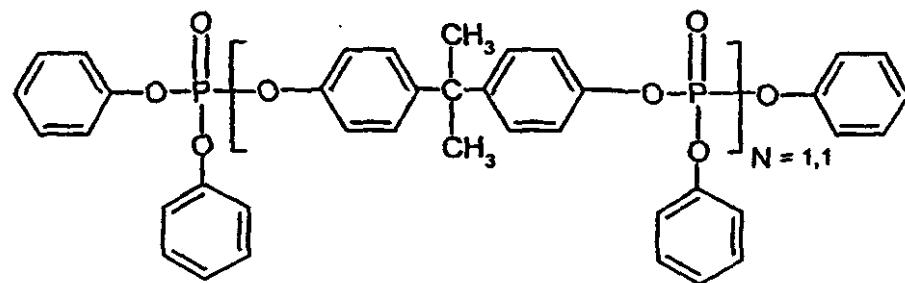
10 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,28\mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

**Komponente C**

15 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**

20



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

25 Säulentyp: LiChrosorp RP-8  
 Elutionsmittel im Gradienten: Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0  
 Konzentration: 5 mg/ml

Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten (Mono- und Oligophosphate) werden dann nach bekannten Verfahren die zahlgewichteten Mittelwerte berechnet.

5      Komponente E

E.1 (Vergleich)

PTFE-Pulver Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Delawere, USA)

10     E.2

Koagulierte Mischungen aus 90 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat (von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ ) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

15     E.3

Koagulierte Mischung aus 80 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat (wie E.2) und 20 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

20     E.4

Koagulierte Mischungen aus 50 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat (von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28, Grenzviskosität von 0,85 dl/g gemessen in Dimethylformamid bei 20°C) und 50 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

25     E.5

Präcompound aus 80 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat (von 84 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 16 Gew.-Teile vernetztem Butadienkautschuk) und 20 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 6000 N)

30

- 28 -

E.6

Präcompound aus 90 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat (von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28, Grenzviskosität von 0,55 dl/g gemessen in Dimethylformamid bei 20°C) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 5 6 000 N)

E.7

Präcompound aus 90 Gew.-Teilen Polycarbonat (auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in 10 einer Konzentration von 0,5/100 ml) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 6 000 N)

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

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

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur.

10 Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>.

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

15 Die Flammwidrigkeit wird nach UL 94V bestimmt.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Spritzgußtemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probe-

20 Körper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung  $\varepsilon_x$  in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

- 30 -

**Tabelle 1****Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

	1 (Vgl.)	2	3	4	5	6	7
<b>Komponenten (Gew.-Teile)</b>							
A	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	64,8
B	9,4	5,8	7,8	9,4	9,0	9,4	9,4
C	9,3	9,3	9,3	8,9	8,1	5,7	9,3
D	12,5	1,25	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
E.1	0,4						
E.2	-	4,0	-	-	-		-
E.3	-	-	2,0	-	-		-
E.4	-	-	-	0,8	-		-
E.5	-	-	-	-	2,0		-
E.6	-	-	-	-	-	4,0	-
E.7	-	-	-	-	-		4,0
<b>Eigenschaften:</b>							
Vicat B 120 [°C]	102	103	103	103	103	102	103
a <sub>k</sub> ISO 180 1A [kJ/m <sup>2</sup> ]	42	47	50	48	48	46	45
Reißdehnung [%]	35	56	58	65	75	70	68
ESC-Verhalten							
Bruch bei ε <sub>x</sub> [%]	1,8	2,0	2,4	2,4	2,4	2,0	2,0
<b>UL 94 V bei 1,6 mm</b>							
Bewertung	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Gesamtnachbrennzeit [sec.]	47	29	27	22	19	28	26

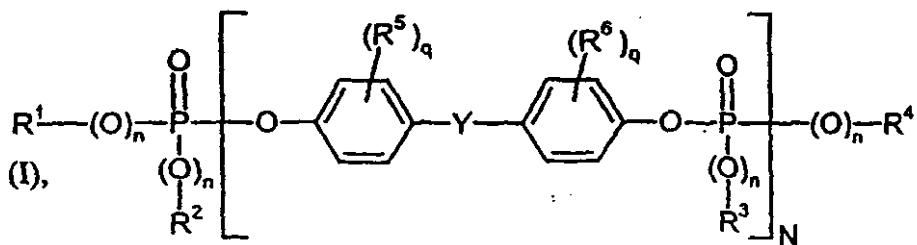
- 31 -

Die erfindungsgemäßen Formmassen, d.h. die, die aus speziellen PTFE-Zubereitungen hergestellt worden sind, zeichnen sich durch deutlich verbesserter mechanischen Eigenschaften (Kerbschlagzähigkeit ( $a_k$ ), Reißdehnung) höhere Spannungsrißbeständigkeit sowie verbesserten Flammenschutz gemäß UL 94 V-Test (Reduktion des brennenden Abtropfens, reduzierte Nachbrennzeit) aus. Mit diesem Eigenschaftsspektrum sind die erfindungsgemäßen Formmassen insbesondere für flammwidrige Gehäuseteile mit komplizierter Geometrie geeignet, die mechanischen Belastungen und Belastungen durch Materialien ausgesetzt sind.

Patentansprüche

1. Mit Propfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)

5



worin

10  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkyl,

15  $n$  unabhängig voneinander 0 oder 1,

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

$N$  0, 9 bis 10 ist,

20  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Halogen bedeuten,

$\text{Y}$   $\text{C}_1\text{-C}_7$ -Alkyliden,  $\text{C}_1\text{-C}_7$ -Alkylen,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CO- bedeutet,

25 und fluorierte Polyolefine in Form einer koagulierten Mischung oder als Präcompound.

1. 11 33592

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch als
  - 5 1) koagulierte Mischung mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus Pfropfpolymer, Copolymer und Polycarbonat, wobei die fluorierten Polyolefine als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der genannten Komponenten gemischt und anschließend koaguliert
  - 10 oder
  - 15 2) als Präcompound mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus Pfropfpolymer, Copolymer und Polycarbonat, wobei die fluorierten Polyolefine als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der genannten Komponenten vermischt und schmelzcompoundiert wird.
- 20 3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung der Formel (I) oder Gemische davon.
4. Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend 0,01 bis 3 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin in Form einer koagulierten Mischung oder als Präcompound.
- 25 5. Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend 0,05 bis 2 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend
  - 30 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat

L. H 33582

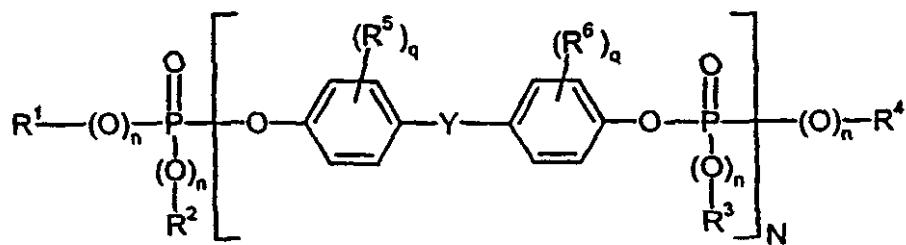
5 B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfpfopolymerisat von

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

10 B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfgrundlagen mit einer Glas-  
umwandlungstemperatur <10°C,

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

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



15

worin R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup>, Y, n, N, und q die in Anspruch 1 angegebenene Bedeutung haben.

20

E) 0,01 bis 3 Gew.-Teile fluorierte Polyolefine gemäß Anspruch 1.

25 7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N für einen Durchschnittswert von 0,95 bis 5 steht.

25

8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N für einen Durchschnittswert von 1 bis 3 steht.

h. M 33 592

- 35 -

9. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend fluoriertes Polyolefin oder Polyolefingemisch

5 1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.

10 oder

15 10 2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, compoundiert wird.

15 10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von

20 B.1 5 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf  
B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C.

25 11. Formmassen gemäß Anspruch 10, enthaltend als Vinylmonomere B.1 Gemische aus

30 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und  
B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.

h-33 592

12. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Pfropfgrundlage B.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Mischungen daraus.  
5
13. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden oder Methylen steht.  
10
14. Formmassen gemäß Anspruch 13, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden steht.  
15
15. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Vinyl(co)Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren wie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren.  
20
16. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmitteln, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe.  
25
17. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.  
25
18. Formkörper, erhältlich aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

h. c. M 33 592

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/02242

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/523 C08L69/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 07782 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche 1,5-8,11-14 ---	1,3,6-8, 10-18
A	WO 99 07778 A (BAYER AG ;ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE); WITTMANN DIETER (D) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Seite 16, Absatz 2 - Absatz 4	1-7,9-18
X	Seite 18, Zeile 16 -Seite 19, Zeile 10 Seite 24, Zeile 18 - Zeile 25 ---	1,7,13, 14
X	EP 0 755 977 A (GEN ELECTRIC) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 1 - Absatz 2; Ansprüche 1,6,7 ---	1,2 1,3,6,7, 10 -/-

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 besondere Bedeutung anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juni 2000	06/07/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Engel, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/02242

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 953 604 A (TECHNO POLYMER CO LTD) 3. November 1999 (1999-11-03) Ansprüche 1,6,8; Beispiele; Tabellen ----	1,3,6-8, 10,12-14
A	EP 0 754 531 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22. Januar 1997 (1997-01-22) in der Anmeldung erwähnt  Seite 14; Anspruch 1; Beispiele 21-26 ----	1,3,6-8, 10, 12-15, 17,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02242

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9907782 A	18-02-1999	DE	19734661 A	18-02-1999
		AU	9070898 A	01-03-1999
		EP	1003810 A	31-05-2000
WO 9907778 A	18-02-1999	DE	19734667 A	18-02-1999
		AU	8733098 A	01-03-1999
		EP	1003807 A	31-05-2000
EP 0755977 A	29-01-1997	CN	1145932 A	26-03-1997
		JP	9104811 A	22-04-1997
EP 0953604 A	03-11-1999	JP	11310694 A	09-11-1999
		JP	11349800 A	21-12-1999
EP 0754531 A	22-01-1997	JP	7278318 A	24-10-1995
		KR	180852 B	15-05-1999
		US	5961915 A	05-10-1999
		CN	1141609 A	29-01-1997
		WO	9527603 A	19-10-1995

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/523

C08L 69/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805625.0

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1345352A

[22] 申请日 2000.3.14 [21] 申请号 00805625.0

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30] 优先权

代理人 王景朝 邵 红

[32] 1999.3.27 [33] DE [31] 19914137.1

[86] 国际申请 PCT/EP00/02242 2000.3.14

[87] 国际公布 WO00/58395 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·韦特曼

T·德尔 B·凯勒

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、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物

[57] 摘要

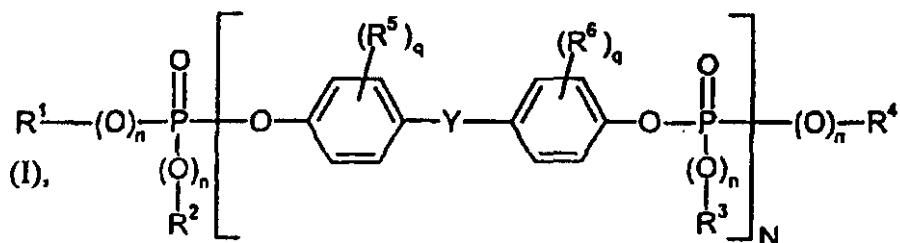
本发明涉及含有磷化合物和特殊制备的氟代聚烯烃的、用接枝聚合物改性的阻燃聚碳酸酯模塑组合物。该组合物的特征是具有优异的阻燃性能、非常好的机械性能如耐冲强度和极限拉伸强度以及非常高的耐应力开裂性能。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 含有式(I)的磷化合物和作为凝胶混合物形式的或作为预混配物的氟代聚烯烃的、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物，



5

其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>相互独立地代表任选被卤代的C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>烷基，各任选地被卤素和/或烷基取代的C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>芳基或C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>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0.9—10，

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>相互独立地代表C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷基或卤素，

Y代表C<sub>1</sub>—C<sub>7</sub>亚烷基(alkylidene)、C<sub>1</sub>—C<sub>7</sub>亚烷基(alkylene)、

C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub>环亚烷基(cycloalkylene)、C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub>环亚烷基(cycloalkylidene)、

—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—或—CO—。

2. 根据权利要求1的模塑组合物，含有下列形式的氟代聚烯烃或聚烯烃混合物：

1) 与至少一种选自接枝聚合物、共聚物和聚碳酸酯的组分的凝胶混合物，其中氟代聚烯烃是作为乳液与至少一种这些组分的乳液混合，然后凝胶化的；或者，

2) 与至少一种选自接枝聚合物、共聚物和聚碳酸酯的组分的预混配物，其中氟代聚烯烃是作为粉末与至少一种所述组分的粉末或颗粒混合并熔融混配的。

3. 根据权利要求1的模塑组合物，其含有0.5—20重量份的式(I)的磷化合物或其混合物。

4. 根据权利要求1—3的模塑组合物，其以凝胶化混合物或预混配物的形式含有0.01—3重量份的氟代聚烯烃。

10

15

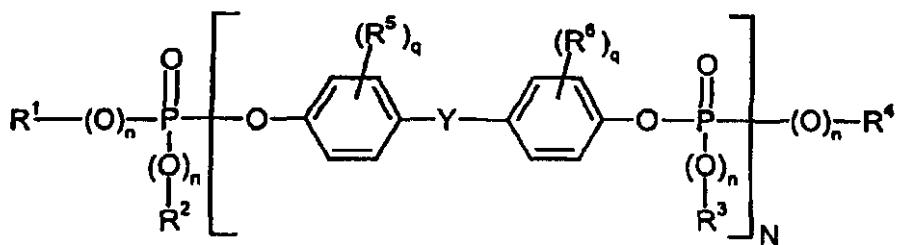
20

25

5. 根据权利要求 4 的模塑组合物，其含有 0.05-2 重量份的氟代聚烯烃。

6. 根据权利要求 1 的模塑组合物，含有

A) 40-99 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，  
 5 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，  
 B. 2) 95-5wt. % 的一种或多种玻璃化转变温度<10°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，  
 10 D) 0.5-20 重量份的通式 (I) 的磷化合物：



其中 R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>、Y、n、N 和 q 具有权利要求 1 中所述的意义，

E) 0.01-3 重量份的根据权利要求 1 的氟代聚烯烃。

15 7. 根据前述权利要求之一的模塑组合物，其中式 (I) 中 N 为 0.95-5 的平均值。

8. 根据前述权利要求之一的模塑组合物，其中式 (I) 中 N 为 1-3 的平均值。

20 9. 根据前述权利要求之一的模塑组合物，其以下列形式含有氟代聚烯烃或聚烯烃混合物：

1) 与组分 A-C 中至少一种的凝胶混合物，其中所述的氟代聚烯烃 E 或聚烯烃混合物是作为乳液与至少一种组分 A-C 的乳液混合然后凝胶化的，或

25 2) 与组分 A-C 中至少一种的预混配物，其中所述的氟代聚烯烃 E 是作为粉末与至少一种组分 A-C 的粉末或颗粒混合并熔融混配的。

10. 根据前述权利要求之一的模塑组合物，其含有一种或多种 B. 1

在 B. 2 上的接枝聚合物:

B. 1 5-95wt. %的至少一种乙烯基单体,

B. 2 95-5wt. %的一种或多种玻璃化转变温度<10℃的接枝主链.

11. 根据权利要求 10 的模塑组合物, 作为乙烯基单体 B. 1 含有  
5 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  
芳族化合物和/或 (甲基) 丙烯酸的  $C_1-C_8$  烷基酯, 和

B. 1. 2 1-50 重量份的乙烯基氯化物和/或 (甲基) 丙烯酸的  $C_1-C_8$   
烷基酯和/或不饱和羧酸的衍生物.

10 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.

15 14. 根据权利要求 13 的模塑组合物, 其中在式 (I) 中 Y 表示异亚  
丙基.

16. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 其中含有至少一种选  
自乙烯基芳族化合物、乙烯基氯化物、(甲基) 丙烯酸 ( $C_1-C_8$ ) -烷基  
酯、不饱和羧酸及不饱和羧酸的衍生物 (如酸酐和酰亚胺) 的单体的  
20 乙烯基(共)聚合物.

17. 根据前述权利要求之一的模塑组合物, 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.

18. 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.

25 19. 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、接枝聚合物改性的  
聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及含有磷化合物和特殊制备的氯代聚烯烃的、用接枝聚合物改性的阻燃聚碳酸酯模塑组合物。该组合物的特征是具有优异的阻燃性能、非常好的机械性能如缺口冲击强度和伸长断裂强度以及非常高的耐应力开裂性能。

10 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应力开裂性能的说明。

15 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。一般性地提及了可以加入四氯乙烯聚合物。

20 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(PPO)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(切口冲击强度、耐应力开裂行为)和降低的耐热性。

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。

25 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。提高的填料含量对机械性能如断裂伸长或缺口冲击强度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、磷酸酯和四氯乙烯聚合物，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。

EP-A 755 977 描述了由芳族聚碳酸酯、橡胶含量小于 25% 的接枝

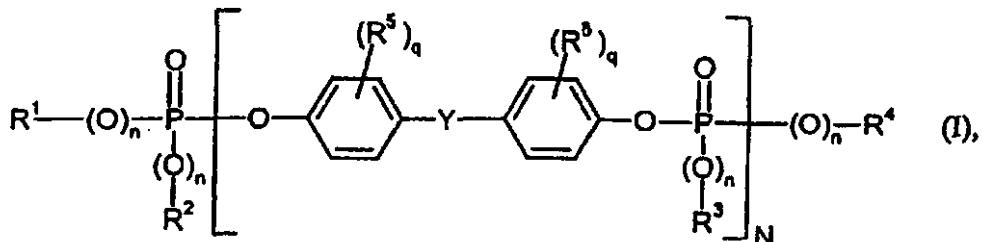
聚合物以及加入量小于 8% 和 N 值为 N = 1 - 35 的低聚磷酸酯作为阻燃添加剂而制备的聚合物混合物。由于作为阻燃剂的磷酸酯含量的限制，所以也可以预期其与阻燃性有关的缺点。

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。提高的阻燃剂的分子量在这种情况下也可以引起与阻燃性有关的缺点。

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、提高的阻燃性和非常好的应力开裂行为连同提高的耐热性而区别。因此，这些模塑组合物特别适用于可能发生与特殊的介质如溶剂、润滑剂、清洗剂等接触的那些应用。

现已发现，含有磷化合物和特殊制备的氟代聚烯烃的、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) 的磷化合物和凝胶混合物形式的或作为预混配物的氟代聚烯烃的、接枝聚合物改性的聚碳酸酯模塑组合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 相互独立地代表任选被卤代的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基，各任选地被卤素和/或烷基取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 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 0.9-10，优选 0.95-5，特别是 1-3，

R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 相互独立地代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，优选甲基，或卤素、优选氯和/或溴，

Y 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 亚烷基 (alkylidene)、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 亚烷基 (alkylene)、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 环亚烷基 (cycloalkylene)、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 环亚烷基 (cycloalkylidene)。

-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-或-CO-。

所述的氟代聚烯烃优选作为与至少一种选自聚碳酸酯、接枝聚合物和(共)聚合物的组分的凝胶混合物使用，其中氟代聚烯烃或聚烯烃混合物是作为乳液与至少一种这些组分的乳液混合，然后凝胶化的；或者，所述的氟代聚烯烃优选作为与至少一种所述的组分的预混配物使用，其中氟代聚烯烃或聚烯烃混合物作为粉末与至少一种所述组分的粉末或颗粒混合并熔融混配的。

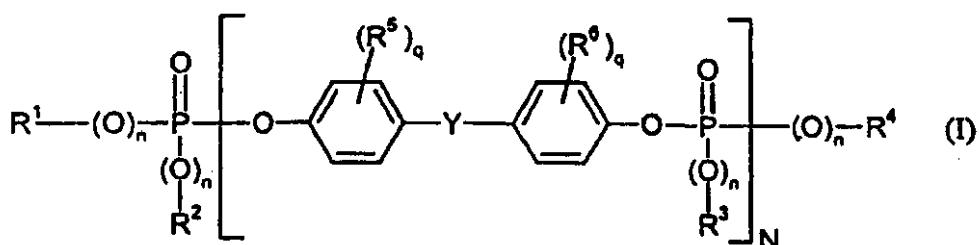
所述的热塑性模塑组合物优选含有0.5-20、特别优选1-18和特别是2-16重量份的磷化合物(I)或磷化合物(I)的混合物。

所述的热塑性模塑组合物优选含有0.01-3、特别优选0.05-2和非常特别优选0.1-0.8重量份的特殊制备形式的、作为凝胶混合物或预混配物的氟代聚烯烃。

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30-80wt.%的一种或多种乙烯基单体，
  - B.2) 95-5、优选20-70wt.%的一种或多种玻璃化转变温度<10°C、优选<0°C、特别优选<-20°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：

25



其中  $R^1-R^8$ 、Y、n、N和q具有上述意义，

E) 0.01-3、优选0.05-2、特别优选0.1-0.8重量份的氟代聚烯烃，其为

5 E. 1) 与组分A-C中至少一种的凝胶混合物，其中所述的氟代聚烯烃或聚烯烃混合物E是作为乳液与至少一种组分A-C的乳液混合然后凝胶化的，或

E. 2) 与组分A-C中至少一种的预混配物，其中所述的氟代聚烯烃或聚烯烃混合物E是作为粉末与至少一种组分A-C的粉末或颗粒混合并熔融混配的。

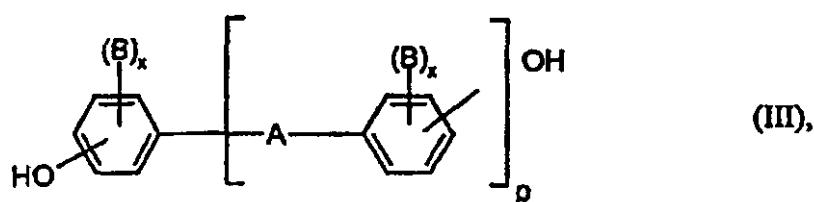
10

### 组分A

根据本发明适合的根据组分A的芳族聚碳酸酯和/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）。

20 芳族聚碳酸酯的制备是通过，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固化剂如三酚或四酚反应来进行的。

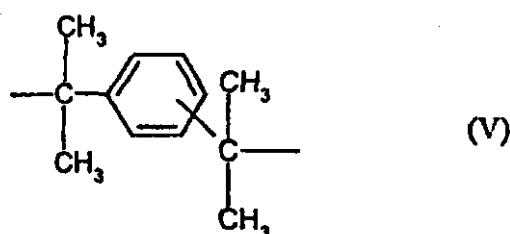
25 优先用于生产芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚是式（III）的化合物



其中

A 为单键,  $C_1-C_5$  亚烷基 (alkylene),  $C_2-C_5$  亚烷基 (alkylidene),  $C_5-C_6$  环亚烷基 (cycloalkylidene),  $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  或  $C_6-C_{12}$  亚芳基, 其上可以耦合有任选地含有杂原子的其它芳环, 或式 (IV) 或 (V) 的基团

5



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

10  $R^7$  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

15  $m$  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。

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

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

二 (3,5-二氯-4-羟苯基) -丙烷或 2,2-二 (3,5-二溴-4-羟苯基) -丙烷。

2,2-二 (4-羟苯基) -丙烷 (双酚 A) 是特别优选的。

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。

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、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)。

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交化，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提及的二酚，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，碳酸盐，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)；而对于单酰氯链终止剂，链终止剂的用量占二酰氯摩尔数的 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、三聚氯酸三酰氯、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二酰氯一起加入。

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°C，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：

5 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  
 ℃、优选 < 0℃、特别优选 < -20℃ 的接枝主链，  
 该接枝主链 B2 的平均粒径 ( $d_{50}$  值) 一般是 0.05-5  $\mu\text{m}$ , 优选 0.10-0.5  
 $\mu\text{m}$ , 特别优选 0.20-0.40  $\mu\text{m}$ .

10 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、 $\alpha$ -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  
 15 B. 1. 2 1-50 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)。

20 优选的单体 B. 1. 1 是选自苯乙烯、 $\alpha$ -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 是选自丙烯腈、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。

25 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，优选是丁二烯 - 苯乙烯共聚物，条件是，组分 B. 2 的玻璃化转变温度低于 10℃，优选低于 0℃，特别优选低于 -10℃。

30 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)。

5 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。

10 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。

15 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。

20 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, 例如氯尿酸的三乙烯基和三烯丙基酯; 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  
25 甲酸二烯丙基酯。

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。

30 特别优选的交联单体是环状单体氯尿酸三烯丙基酯、异氯尿酸三  
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  
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。

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、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基  $C_1-C_6$  烷基醋、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。

5 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。

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。

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

15 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. Polymere*, 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/或聚对苯二酸亚烷基酯 C. 2。

20 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、 $\alpha$ -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  $M_w$  (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。

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。

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)、优选最多 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、2,2-二(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。

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-元羧酸进行交化，如根据 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744。优选的交化剂是 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。

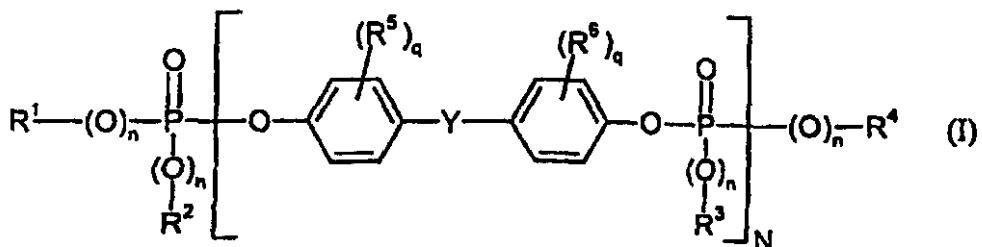
聚对苯二酸亚烷基酯的混合物含有 1-50% (重量)、优选 1-30% (重量) 的聚对苯二酸亚乙基酯和 50-99% (重量)、优选 70-99 (重量) 的聚对苯二酸亚丁基酯。

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：



15

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；贝尔斯斯坦 (Beistein)，第 6 卷，第 177 页)。

优选的取代基 R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 可以被卤素和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 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<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 相互独立地优选是甲基或溴。

25

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.

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, 尤其优选 q = 0.

5 N 可以为 0.9-10, 优选 0.95-5, 特别优选 1-3. 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).

10 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

氟化聚烯烃可以作为进一步的组分加入.

15 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  $\text{g/cm}^3$ . 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 Plastics Encyclopedia, 1970-1971, 第 47 卷, no. 10A, 1970 年 10 月, McGraw-Hill, Inc., 纽约, 134 和 774 页; Modern Plastics 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).

30 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  $\text{kg/cm}^2$  的压力在 0-200°C、优选 20-100°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  $\text{g/cm}^3$ , 平均粒径可以是 0.5-1,000  $\mu\text{m}$ .

本发明优选的氟化聚烯烃 E 是以乳液形式使用的, 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  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，或是以粉末形式使用的，其平均粒径是 100-1000  $\mu\text{m}$ ，密度是 2.0-2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

氟代聚烯烃 E 根据本发明是以特殊的制备形式使用的：

5 E. 1) 作为与组分 A-C 中至少一种的凝胶混合物，其中所述的氟代聚烯烃 E 或聚烯烃混合物是作为乳液与至少一种组分 A-C 的乳液混合然后凝胶化的，或

10 E. 2) 作为与组分 A-C 中至少一种的预混配物，其中所述的氟代聚烯烃 E 是作为粉末与至少一种组分 A-C 的粉末或颗粒混合并熔融混配的，该过程通常是在 200-330  $^\circ\text{C}$  下在常规设备如内捏合机、挤出机或双螺杆挤出机中进行的。

对于氟代聚烯烃 E 来说优选的制备物是与接枝聚合物 B 或乙烯基(共)聚合物 C 的凝胶混合物。

15 从 B 和 E 制备凝胶混合物，首先是将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)与四氟乙烯聚合物 E 的细碎的乳液混合；合适的四氟乙烯聚合物乳液通常的固含量为 30-70wt.%、特别是 50-60wt.%、优选 30-35wt.%。

在本说明书中所述的组分 A、B 和 C 的量不包括用于根据 E. 1 和 E. 2 的凝胶化混合物的接枝聚合物、乙烯基(共)聚合物或聚碳酸酯的比例。

20 在所述的乳液混合物中，接枝聚合物 B 或(共)聚合物对氟代聚烯烃 E 的平衡比率为 95: 5 至 60: 40、优选 90: 10 至 50: 50。然后通过已知方式将乳液混合物凝胶化，例如通过喷雾干燥、冷冻干燥或通过加入无机或有机盐、酸、碱或与水混溶的有机溶剂如醇、酮优选在 20-150  $^\circ\text{C}$ 、特别是 50-100  $^\circ\text{C}$  下进行凝胶化。如果需要，干燥可以在 50-200  $^\circ\text{C}$ 、优选在 70-100  $^\circ\text{C}$  进行。

25 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 (Wilmington, Delaware, USA) 作为 Teflon® 30 N 出售或由 Dyneon GmbH (Burgkichen, 德国) 以商品名 Hostaflon® 提供。

优选的氟代聚烯烃 E 的制备物还有与聚碳酸酯 A 或接枝聚合物 B 或乙烯基(共)聚合物 C 的预混配物。

30 在该预混配物中，组分 A、B 或 C 与氟代聚烯烃 E 的比率是 95: 5 至 60: 40、优选 90: 10 至 50: 50。

合适的氟代聚烯烃粉末是常规的商业产品并由例如 Du Pont 作为 Teflon® CFP 6000 N 出售或由 Dyneon GmbH (Burgkichen, 德国) 以商

名 Hostaflon® TF 2071 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。

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。

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锑、偏硼酸钡、水合锑酸盐、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。

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、成核剂以及抗静电剂、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°C 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配和熔融挤出进行制备的。

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约 20°C (室温)，也可以是较高的温度。

因此，本发明也提供了制备模塑组合物的方法。

本发明的模塑组合物适合于所有类型的模塑制品的生产。特别是可以通过注塑生产模塑制品。可以生产的模塑制品实例包括，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模塑制品或成型

制品的生产，例如：

1. 列车内部装修材料
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
7. 儿童玩具车
8. 片状壁元件
9. 10 安全设备壳体
10. 阻流板 (Hatchback spoilers)
11. 绝热运输容器
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. 15 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。

另一种加工方法是将已生产的片材和薄膜进行热成型以生产成型制品。

20 本发明因此也包括根据本发明的模塑组合物在生产所有类型的模塑制品方面的用途，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模塑制品。

### 实施例

#### 组分 A

基于双酚 A 的聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.278，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为溶剂，在温度为 25°C、浓度为 0.5g/100ml 的条件下测定。

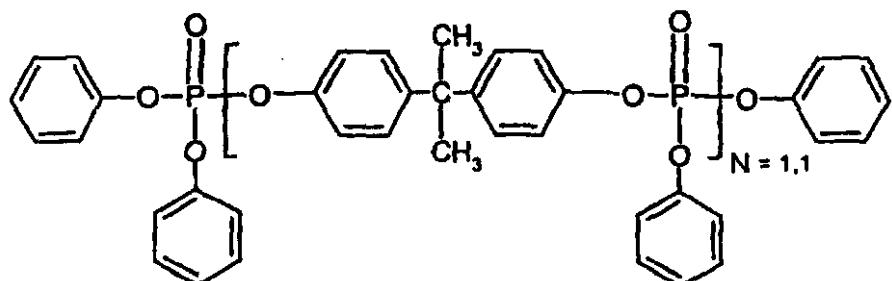
#### 组分 B

30 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。

#### 组分 C

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 d1/g (在二甲基甲酰胺中于 20℃ 测定).

组分 D



5

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: 乙腈:水 50:50 至 100:0

10 浓度: 5mg/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

E. 1 (对比)

15 PTFE 粉末 Teflon CFP 6000 N, 来自 Du Pont, Wilmington, Delaware, USA.

E. 2

由 90 重量份的接枝聚合物(40 重量份的苯乙烯和丙烯腈按 73:27 的比率在 60 重量份的平均粒径  $d_{50}=0.28 \mu m$  的粒状交联聚丁二烯橡胶上形成的)和 10 重量份的聚四氟乙烯聚合物(Teflon® 30 N)制备的凝胶化混合物.

E. 3

由 80 重量份的接枝聚合物(如 E. 2)和 20 重量份的聚四氟乙烯聚合物(Teflon® 30 N)制备的凝胶化混合物.

E. 4

由 50 重量份的乙烯基(共)聚合物(苯乙烯和丙烯腈按 72:28 的比

25

率的, 特征粘度 0.85dl/g, 在二甲基甲酰胺中于 20℃ 测定的) 和 50 重量份的聚四氟乙烯聚合物 (Teflon® 30 N) 制备的凝胶化混合物.

E. 5

由 80 重量份的接枝聚合物 (84 重量份的苯乙烯和丙烯腈按 72:28 的比率在 16 重量份的交联聚丁二烯橡胶上形成的) 和 20 重量份的聚四氟乙烯聚合物 (Teflon® CFP 6000 N) 制备的预混配物.

E. 6

由 90 重量份的乙烯基(共)聚合物 (苯乙烯和丙烯腈按 72:28 的比率的, 特征粘度 0.55dl/g, 在二甲基甲酰胺中于 20℃ 测定的) 和 10 重量份的聚四氟乙烯聚合物 (Teflon® CFP 6000 N) 制备的预混配物.

E. 7

由 90 重量份的聚碳酸酯 (基于双酚 A, 该双酚 A 的相对溶液粘度为 1.278, 在二氯甲烷中于 25℃ 测定的, 浓度为 0.5g/100ml) 和 10 重量份的聚四氟乙烯聚合物 (Teflon® CFP 6000 N) 制备的预混配物.

15 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.

切口冲击强度按照方法 ISO 180 1A 在尺寸为  $80 \times 10 \times 4\text{mm}^3$  的棒条上测试.

20 维卡 B 热变形温度根据 DIN 53 460 在尺寸为  $80 \times 10 \times 4\text{mm}^3$  的棒条上测试.

断裂伸长根据 ISO 527/DIN 53 457 测定.

阻燃性根据 UL 94V 测定.

25 应力开裂行为 (ESC 行为) 在尺寸为  $80 \times 10 \times 4\text{mm}^3$  的棒条上进行研究, 注塑温度为 260℃. 所用的试验介质是 60vol.% 的甲苯和 40vol.% 的异丙醇的混合物. 将试件在环状弧模板上预拉伸 (初始伸长  $\varepsilon_0$ , 以百分比表示) 并在室温下浸没在试验介质中. 作为在试验介质中的初始伸长的函数基于开裂或失败来评价应力开裂行为.

30 表 1

模塑组合物的组成和性能

	1 (对比)	2	3	4	5	6	7
<b>组分 [重量份]</b>							
A	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	64.8
B	9.4	5.8	7.8	9.4	8.9	9.0	9.4
C	9.3	9.3	9.3	8.9	8.1	5.7	9.3
D	12.5	1.25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
E.1	0.4						
E.2	-	4.0	-	-	-	-	-
E.3	-	-	2.0	-	-	-	-
E.4	-	-	-	0.8	-	-	-
E.5	-	-	-	-	2.0	-	-
E.6	-	-	-	-	-	4.0	-
E.7	-	-	-	-	-	-	4.0
<b>性能:</b>							
Vicat B 120 [°C]	102	103	103	103	103	102	103
$a_k$ ISO 180 1A [kJ/m <sup>2</sup> ]	42	47	50	48	48	46	45
断裂伸长 [%]	35	56	58	65	75	70	68
ESC 行为,							
失败, 在 $\varepsilon_x$ [%] 时	1.8	2.0	2.4	2.4	2.4	2.0	2.0
UL 94 V, 在 1.6 mm 时							
等级	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
总燃烧时间 [sec]	47	29	27	22	19	28	26

5 本发明的模塑组合物, 即从特殊的 PTFE 制备的那些, 被下列特征所区别: 明显改进的机械性能(缺口冲击强度( $a_k$ )、断裂伸长)、较大的耐应力开裂性以及根据 UL 94 V 试验的改进的阻燃性(减少燃滴的形成、缩短的燃烧时间). 具有该范围的性质, 本发明的模塑组合物特别适用于承受机械应力和材料负荷的复杂几何结构的阻燃房屋构件.