



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 807 T2 2006.08.31**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 449 880 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 807.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/09001**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 767 884.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/035749**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 25/04 (2006.01)**

C08K 5/03 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001325993 24.10.2001 JP

2002068298 13.03.2002 JP

(73) Patentinhaber:

Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**ONISHI, Hideaki, Otsu-shi, Shiga 520-0821, JP;
KONDO, Hideto, Kyoto-shi, Kyoto 612-8496, JP**

(54) Bezeichnung: **FLAMMWIDRIGE STYROLHARZZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine Kunststoffzusammensetzung auf Styrolbasis, die ausgezeichnete Flammfestigkeit besitzt und durch Schmelzerfließen selbstlöschend ist. Die Zusammensetzung umfasst eine Vielzahl von Flammschutzmitteln, die, wenn sie in Kombination verwendet werden, einen synergistischen Effekt auf die Flammschutzeigenschaft aufweisen. Da die kombinierten Flammschutzmittel die gewünschte Flammschutzeigenschaft selbst bei geringen Zugabemengen besitzen und hoch hitzestabil und weniger nachteilig auf das Aussehen und die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs sind, kann eine kostengünstige flammfeste Kunststoffzusammensetzung auf Styrolbasis mit ausgezeichneter Formbarkeit zur Anwendung bei der Fabrikation von Gehäusen und Haushaltsteilen und Büroautomatisierungsgeräten und -ausrüstungen sowie weitere flammfeste Gegenstände vom schmelzerfließenden Typ zur Verfügung gestellt werden.

DEN HINTERGRUND BILDENDER STAND DER TECHNIK

[0002] Kunststoffe auf Styrolbasis werden in breitem Umfang zur Herstellung von Gehäusen und Haushaltsteilen und Büroautomatisierungsgeräten und -ausrüstungen auf Grund ihrer ausgezeichneten Verformbarkeit, ihres Aussehens und ihrer mechanischen Eigenschaften verwendet. Für diese Anwendungen ist es erforderlich, dass die hergestellten Gegenstände flammfest sind, um eine gefährliche Entzündung zu vermeiden, wobei bis heute flammfeste Kunststoffzusammensetzungen auf Styrolbasis, die ein halogeniertes Flammschutzmittel enthalten, verwendet werden. Neben der Flammfestigkeit müssen die Kunststoffzusammensetzungen für derartige Anwendungen erhöhte Hitzestabilität, Hitzebeständigkeit, erhöhten Schmelzfluss, erhöhte Schlagzähigkeit und weitere Eigenschaften aufweisen.

[0003] Ein typisches Beispiel für Fälle, bei denen die hergestellten Kunststoffprodukte durch Schmelzerfließen selbstlöschend sein müssen, liegt bei der Produktion von Kunststoffartikeln vor, die die Güteklasse V-2 beim vertikalen Brenntestverfahren gemäß UL-94-Standard von Underwriters Laboratories erfüllen. Die JP-B-5904360 und JP-B-62034784 offenbaren eine flammfest machende Technologie zur Erfüllung der obigen Anforderungen, indem Hexabromcyclododecan, von dem bekannt ist, dass es in geringen Zugabemengen wirksam ist, in Kunststoffe aufgenommen wird. Hexabromcyclododecan zersetzt sich jedoch thermisch bei relativ niedriger Temperatur. Beim Vermischen mit Kunststoffen in der Wärme erniedrigt es daher die Hitzestabilität der erhaltenen Zusammensetzung und verändert die Farbe von hell nach dunkel.

[0004] Das deutsche Patent Nr. 2,150,700 offenbart den Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A als Flammschutzmittel mit im Vergleich zu Hexabromcyclododecan verbesserter Hitzestabilität. Dieses Flammschutzmittel ist in Bezug auf die Hitzestabilität noch nicht zufriedenstellend und kann ein Schmoren verursachen, wenn es beispielsweise im Heißkanal-Spritzgießverfahren verwendet wird, um die Formzykluszeit zu verkürzen und die Effizienz der Formvorgänge zu verbessern.

[0005] Die JP-A-05140389 offenbart die Verwendung bestimmter Hitzestabilisatoren in Kombination mit dem Bis(2,3-dibrompropyl)ether des Tetrabrombisphenols A, um den obigen Nachteil zu überwinden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Hitzestabilität des obigen Flammschutzmittels in der Praxis nicht voll zufriedenstellend war.

[0006] Die Verwendung eines anderen Flammschutzmittels in Kombination mit dem Bis(2,3-dibrompropyl)ether des Tetrabrombisphenols A wurde vorgeschlagen. Die JP-A-04239548 und JP-A-04292646 offenbaren eine bromhaltige organische Phosphorverbindung und ein bromhaltiges Epoxypolymer als zu kombinierendes Flammschutzmittel. Diese Vorschläge haben sich jedoch nicht als voll wirksam zur Erhöhung der Hitzestabilität oder als nachteilig in Bezug auf die Hitzebeständigkeit, die Schlagzähigkeit und weitere Eigenschaften des Kunststoffes erwiesen, weil eine relativ große Menge zugegeben werden muss.

[0007] Die JP-A08208939 offenbart eine Kunststoffzusammensetzung auf Styrolbasis mit ausgewogener Hitzebeständigkeit, Schlagzähigkeit und Hitzestabilität, die ein polyhalogeniertes Diphenylalkan und ein Organopolysiloxan enthält. Ein polyhalogeniertes Diphenylalkan ist jedoch nicht gleichmäßig in Kunststoffen dispergierbar und die Zusammensetzungen haben oft keine gleichmäßigen Eigenschaften in unterschiedlichen Chargen und zeigen außerdem ein schlechtes Fließverhalten.

[0008] Die US 3,677,942 offenbart eine flammfeste Formulierung, die (a) entweder einen Brom-substituierten Kohlenwasserstoff mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und wenigstens 4 Bromatomen im Molekül oder ein

Brom-substituiertes Phenol mit 2 bis 5 Bromatomen im aromatischen Kern, (b) ein Tris(bromalkyl)phosphat, wobei die Bromalkylgruppe 2 bis 5 Kohlenstoffatome und wenigstens 2 Bromatome umfasst, und (c) ein Bleisalz umfasst.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, verschiedene mit dem Stand der Technik im Zusammenhang stehende Probleme zu eliminieren oder zu verbessern.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft eine ökonomisch effektive, flammfeste Kunststoffzusammensetzung auf Styrolbasis mit wohlausgewogenen Eigenschaften, einschließlich Hitzebeständigkeit, Hitzebeständigkeit, Schmelzfluss und Schlagzähigkeit.

[0011] Die Zusammensetzung umfasst:

(A) ein Kunststoffmaterial auf Styrolbasis;

(B) eine bromierte aromatische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 200°C bis 260°C, in der alle Bromatome an den aromatischen Ring gebunden sind;

(C) eine organische Verbindung mit wenigstens einer 2,3-Dibrompropylgruppe, ausgewählt unter einem 2,3-Dibrompropylether eines chlorierten oder bromierten Phenols oder Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat; und gegebenenfalls

(D) Antimontrioxid;

wobei die Anteile der Komponenten (B), (C) und (D) pro 100 Teile des Kunststoffmaterials auf Styrolbasis (A) so sind, dass die Summe von (B) + (C) 3 bis 10 Gewichtsteile beträgt, wobei (B) 20 bis 80 Gewichtsprozent der Summe ausmacht, und (D) 0 bis 3 Gewichtsteile ausmacht.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0012] Der Ausdruck „Kunststoffmaterial auf Styrolbasis“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf Polystyrol, Styrol- α -Methylstyrol-Copolymere und andere Copolymere von Styrol mit geringen Anteilen an Comonomeren, wie Butadien, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid oder ein Derivat davon oder Itaconsäure.

[0013] Beispiele bromierter aromatischer Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von 200°C bis 260°C (B) sind Tris(tribromphenoxy)triazin (Schmp. etwa 230°C), ein Gemisch davon mit Dibromphenoxy-bis(tribromphenoxy)triazin und/oder Bis(dibromphenoxy)tribromphenoxytriazin, Bis(tribromphenoxy)ethan (Schmp. etwa 225°C) und bromiertes Trimethylphenylindan (Schmp. 235 bis 255°C). Da alle Bromatome direkt an den aromatischen Ring gebunden sind, ist die Komponente (B) thermisch stabil. Im Gegensatz dazu beeinflussen ähnliche Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von weniger als 200°C die Hitzebeständigkeit der erhaltenen Kunststoffzusammensetzungen nachteilig, während diejenigen Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von mehr als 260°C nicht homogen in dem Kunststoffmaterial dispergierbar sind, weil sie bei der Verarbeitungstemperatur des Kunststoffmaterials nicht schmelzen.

[0014] Organische Verbindungen mit wenigstens einer 2,3-Dibrompropyl-Gruppe (C), umfassend 2,3-Dibrompropylether von chlorierten oder bromierten Phenolen und Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat. Spezifische Beispiele davon sind die folgenden:

1-(2,3-Dibrompropoxy)-2,4,6-tribrombenzol;

1-(2,3-Dibrompropoxy)-2,4-dibrombenzol;

4,4'-Bis(2,3-dibrompropoxy)-3,3',5,5'-tetrabrombiphenyl;

Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]methan;

1,1-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]ethan;

2,2-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]propan;

Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]methan;

1,1-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]ethan;

2,2-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]propan;

Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]sulfid;

Bis[4-(2,3-dibrompropyl)-3,5-dibromphenyl]sulfoxid;

Bis[4-(2,3-dibrompropyl)-3,5-dibromphenyl]sulfon;

und

Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat.

[0015] Antimontrioxid (D), das als Verstärker der Flammseigenschaften bekannt ist, kann gegebenenfalls zugegeben werden. Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,4 bis 1,2 µm sind aufgrund der leichteren Dispergierbarkeit in dem Kunststoffmaterial bevorzugt. Die Summe der Anteile der Komponente (B) und der Komponente (C) beträgt 3 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Kunststoffmaterials (A). Der gewünschte Grad der Flammseigenschaft wird mit einem Anteil von weniger als dem oben angegebenen Bereich nicht erreicht, während Anteile oberhalb des obigen Bereichs nicht nur unökonomisch sind, sondern auch die Festigkeitseigenschaften und Schlagzähigkeit insbesondere der erhaltenen Zusammensetzung nachteilig beeinflussen.

[0016] Der Anteil an Antimontrioxid (D), wenn es verwendet wird, sollte bis zu 3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Kunststoffmaterials (A) betragen. Übermäßige Zugabe verstärkt die Flammseigenschaften nicht weiter und beeinflusst die thermische Stabilität, die Schlagzähigkeit, den Schmelzfluss und weitere Eigenschaften der erhaltenen Zusammensetzung nachteilig.

[0017] Es ist für die vorliegende Erfindung wesentlich, dass das Gewichtsverhältnis $B/(B + C)$ 0,2 bis 0,8 beträgt. Mit anderen Worten, die bromhaltige flammfeste Kombination umfasst 20 bis 80 Gew.-% der Komponente (B) und den Rest macht die Komponente (C) aus. Wenn man von diesem Bereich abweicht, geht die Ausgewogenheit zwischen der Flammseigenschaft und anderen Eigenschaften der erhaltenen Kunststoffzusammensetzung verloren und diese Eigenschaften sind dann nicht signifikant unterschiedlich im Vergleich zur separaten Zugabe der einzelnen Komponenten.

[0018] Die Temperatur, bei welcher alle Komponenten der flammfesten Kunststoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung vermischt werden, liegt vorzugsweise im Bereich von 180°C bis 260°C. Da es für die Komponente (B) wesentlich ist, in geschmolzenem Zustand mit dem Kunststoffmaterial auf Styrolbasis (A) vermischt zu werden, wird der Mischprozess vorteilhafterweise bei einer Temperatur durchgeführt, die nahe am Schmelzpunkt der Komponente (B) liegt. Die Komponente (C) hat normalerweise einen Schmelzpunkt unterhalb von 150°C und setzt den Schmelzpunkt der Komponente (B) im Gemisch herab. Der Mischprozess kann daher bei einer Temperatur durchgeführt werden, die etwas niedriger als der Schmelzpunkt der Komponente (B) ist. Eine Mischtemperatur von mehr als 260°C sollte jedoch vermieden werden, weil die Komponente (C) sich bei derartigen Temperaturen thermisch zersetzt, wobei das Kunststoffmaterial dunkel wird.

[0019] Die flammfeste Kunststoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann bei herkömmlichen Temperaturen für Kunststoffmaterialien auf Styrolbasis in fertige Gegenstände verarbeitet werden. Sobald eine homogene Mischung vorliegt, braucht man keine Bedenken hinsichtlich des Schmelzpunktes der Komponente (B) mehr zu haben.

[0020] Die flammfeste Kunststoffzusammensetzung auf Styrolbasis der vorliegenden Erfindung kann eine Vielzahl anderer herkömmlicher Additive umfassen, vorausgesetzt, die vorteilhaften Eigenschaften der Zusammensetzung werden nicht beeinträchtigt. Beispiele dafür sind Verstärker für das Schmelzerfließen, Hitzestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorptionsmittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Pigmente, Schmiermittel, Formtrennmittel und antistatische Mittel.

BEISPIELE

[0021] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der flammfesten Kunststoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ohne die Erfindung zu begrenzen.

[0022] Beispiele 1 bis 13 und Vergleichsbeispiele 1 bis 14.

[0023] Die Formulierungen der Zusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in den Tabellen 1–5 gezeigt.

[0024] Die Komponente (B), die Komponente (C), Antimontrioxid und Antioxidationsmittel wurden zunächst 3 Minuten in einem Vertikalmischer vermischt. Danach wurde das Kunststoffmaterial auf Styrolbasis (A) in den gleichen Mischer gegeben, um eine Trockenmischung zu erhalten. Die Mischung wurde in einen Doppelschnecken-Extruder eingespeist, der mit einem Schneckengehäuse mit einem inneren Durchmesser von 20 mm ausgestattet war und durch ein Mundstück mit einer Öffnung mit einem Durchmesser von 3 mm bei einer Temperatur des Schneckengehäuses von 230°C extrudiert. Der extrudierte Strang wurde gekühlt und verfestigt, indem er durch ein Wasserbad geführt und in Pellets zerteilt wurde. Teststücke wurden durch Spritzgießen der Pellets unter Verwendung einer Spritzgussmaschine bei einer Formtemperatur von 200°C hergestellt und auf

Flammschutzeigenschaften, HDT, Kugelschlagzähigkeit, Izod-Schlagzähigkeit und thermische Stabilität nach den unten beschriebenen Testmethoden getestet. Die Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR) wurde unter Verwendung der Pellets vor dem Spritzguss bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1–4 gezeigt.

[0025] Die in den Formulierungen verwendeten Materialien sind in den Tabellen 1–5 gezeigt und die Testmethoden waren wie folgt:

Materialien

1. Kunststoffmaterial auf Styrolbasis (A)

A#1: HI-PS, erhältlich von Toyo Styrene Co., Ltd. unter der Bezeichnung TOYO STYROL H650.

A#2: ABS, erhältlich von Ube Dycon Ltd. unter der Bezeichnung CYCOLAC T.

A#3: HI-PS, erhältlich von Toyo Styrene Co., Ltd. unter der Bezeichnung TOYO STYROL H450.

A#4: HI-PS, erhältlich von Toyo Styrene Co., Ltd. unter der Bezeichnung TOYO STYROL H400.

2. Komponente (B)

B#1: 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin, Schmp. 231°C, erhältlich von Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. unter der Bezeichnung PYROGUARD SR-245.

B#2: Bromiertes 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan, Schmp. 234–235°C, erhältlich von DSBG unter der Bezeichnung FR-1808.

3. Komponente (C)

C#1: 2,2-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]propan, erhältlich von Teijin Kasei Co., Ltd. unter der Bezeichnung FIRE GUARD FG-3100.

C#2: Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]sulfon, erhältlich von Marubishi Yuka Co., Ltd. unter der Bezeichnung NONNEN PR-3.

C#3: Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat, erhältlich von Nippon Kasei Co., Ltd. unter der Bezeichnung TAIC-6B.

4. Referenzverbindung (A)

[0026] Decabromdiphenylethan, Schmp. > 300°C, erhältlich von Albemarle Corp. unter der Bezeichnung SAYTEX 8010.

5. Referenzverbindung (B)

[0027] Tribromphenol-modifiziertes, bromiertes Epoxyoligomer, Schmp. < 200°C, erhältlich von Tohto Kasei Col, Ltd. unter der Bezeichnung TB-60.

6. Antimontrioxid

[0028] Sb₂O₃ erhältlich von Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. unter der Bezeichnung PYROGUARD AN-800(T).

7. Antioxidationsmittel

[0029] IRGANOX 1010, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Ltd.

8. Füllstoff

[0030] Zinkborat, erhältlich von US BORAX unter der Bezeichnung FIRE BRAKE 297.

9. Pigment

[0031] Titandioxid, erhältlich von Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. unter der Bezeichnung PF711.

Testmethoden

1. Flammfestigkeit

[0032] Die vertikale Brennmethode gemäß UL-94-Standard kam zur Anwendung.

[0033] Die Dicke des Teststückes war 3,2 mm.

2. MFR

[0034] Es wurde ein Schmelzflussindex-Testgerät, Modell 120-FWP, erhältlich von Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd. verwendet. Die Testbedingungen für die Formulierungen in den Tabellen sind wie folgt.

a) Formulierungen, enthaltend das Kunststoffmaterial A#1 Temperatur 200°C, Belastung 5 kgf, Verdrängungsstrecke 4 mm.

b) Formulierungen, enthaltend das Kunststoffmaterial A#2 Temperatur 220°C, Belastung 10 kgf, Verdrängungsstrecke 4 mm.

3. HDT Temperaturformstabilität

[0035] Man folgte JIS K-6871 unter Verwendung eines Teststückes mit einer Breite von 3,2 mm und einer Höhe von 12,7 mm. Die Temperatur, bei welcher die Deformation des Teststückes 0,26 mm bei einer Belastung von 8,4 kg erreichte, wurde bestimmt.

4. Izod-Kerbschlagzähigkeit

[0036] Man folgte JIS K-6871 bei einer Kerblänge von 3,2 mm.

5. Verwendung einer Kugelschlagtestvorrichtung vom DuPont-Typ.

[0037] Eine Stahlkugel mit einem Radius von $\frac{1}{4}$ inch wurde auf einem Teststück mit einer Dicke von 3,2 mm platziert und ein Gewicht von 500 g wurde auf die Kugel fallen gelassen. Die maximale Fallhöhe, bei welcher die Rückseite des Teststückes ohne Risse blieb, wurde bestimmt.

6. Thermische Stabilität

[0038] Man beließ die Testzusammensetzung 30 Minuten in geschmolzenem Zustand bei 230°C in der Spritzgussvorrichtung und führte anschließend einen Spritzguss durch. Ein Kontrollmuster wurde durch Wiederholen des obigen Verfahrens hergestellt ohne die Zusammensetzung dem 30-minütigen Vorerhitzen in der Vorrichtung zu unterwerfen. Der Farbgrad wurde als Farbunterschied zwischen dem Teststück und dem Kontrollmuster nach folgender Klassifizierung bewertet:

$\Delta E < 3$, nahezu keine Färbung

$\Delta E = 3-20$, erkennbare Färbung

$\Delta E > 20$, beträchtliche Färbung

Tabelle 1

Material Gewichtsteile	Beispiele				
	1	2	3	4	5
Komponente A#1, HI-PS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Komponente B#1	2,0	5,0	4,0	6,0	–
Komponente B#2	–	–	–	–	3,5
Komponente C#1	5,0	2,0	–	–	4,5
Komponente C#2	–	–	3,5	–	–
Komponente C#3	–	–	–	2,5	–
Flammschutzmittel insgesamt	7,0	7,0	7,5	8,5	8,0

B/(B+C)	0,29	0,71	0,57	0,71	0,44
Sb ₂ O ₃	2,5	2,5	2,5	3,0	2,0
Antioxidationsmittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Test	Beispiel				
	1	2	3	4	5
UL-94, V-2	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zerfließen	ja	ja	ja	ja	ja
MFR, g/10 Min.	5,7	5,6	5,7	5,5	5,8
HDT, °C	80	81	81	80	80
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	67	70	68	66	69
Kugelschlagzähigkeit m/m	850	800	850	750	850
Thermische Stabilität Δ E	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3

Tabelle 2

Material	Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5
Gewichtsteile					
Komponente A#1, HI-PS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Komponente B#1	8,0	11,0	–	–	–
Referenzverbindung A	–	–	–	3,0	–
Referenzverbindung B	–	–	–	–	6,0
Komponente C#1	–	–	6,0	6,0	4,0
Flammschutzmittel insgesamt	8,0	11,0	6,0	9,0	10,0
Sb ₂ O ₃	2,5	3,0	2,0	3,0	3,0
Antioxidationsmittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Bemerkungen: Vergleichsbeispiel 4 enthält zusätzlich 0,01 Teile des Organopolysiloxans TSF451-100, erhältlich von Toshiba Silicone Co.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Test	Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5
UL-94, V-2	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zerfließen	ja	nein	ja	ja	ja

MFR, g/10 Min.	5,3	5,0	5,9	4,5	6,2
HDT, °C	80	81	77	79	75
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	65	62	64	62	58
Kugelschlagzähigkeit mm	500	400	800	500	250
Thermische Stabilität Δ E	< 3	< 3	3·20	< 3	< 3

Tabelle 3

Material Gewichtsteile	Beispiele			
	6	7	8	9
Komponente A#2, ABS	100,0	100,0	100,0	100,0
Komponente B#1	5,5	2,0	6,0	–
Komponente B#2	–	–	–	3,0
Komponente C#1	3,5	–	–	–
Komponente C#2	–	5,0	–	4,0
Komponente C#3	–	–	2,0	–
Flammschutzmittel insgesamt	9,0	7,0	8,0	7,0
B/(B+C)	0,61	0,29	0,75	0,43
Sb ₂ O ₃	2,0	1,5	2,5	2,5
Antioxidationsmittel	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Material Gewichtsteile	Vergleichsbeispiele			
	6	7	8	9
Komponente A#2, ABS	100,0	100,0	100,0	100,0
Komponente B#1	9,0	12,0	–	–
Komponente B#2	–	–	–	11,0
Komponente C#1	–	–	8,0	–
Komponente C#2	–	–	–	–
Komponente C#3	–	–	–	–
Flammschutzmittel insgesamt	9,0	12,0	8,0	11,0
B/(B+C)	–	–	–	–
Sb ₂ O ₃	2,5	2,0	3,0	2,5
Antioxidationsmittel	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Material	Beispiele			
	6	7	8	9
Test				
UL-94, V-2	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zerfließen	ja	ja	ja	ja
MFR, g/10 Min.	28	29	26	27
HDT, °C	82	80	83	82
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	211	207	214	204
Thermische Stabilität ΔE	< 3	< 3	< 3	< 3

Test	Vergleichsbeispiele			
	6	7	8	9
UL-94, V-2	nicht bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zerfließen	ja	ja	ja	ja
MFR, g/10 Min.	25	23	28	22
HDT, °C	78	77	76	78
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	195	192	210	190
Thermische Stabilität ΔE	< 3	< 3	< 20	< 3

Tabelle 4

Material	Beispiele			Vergleichsbeispiele		
	10	11	12	10	11	12
Gewichtsteile						
Komponente A#1, HI-PS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Komponente B#1	4,5	3,5	4,5	12,0	–	–
Komponente C#1	3,0	3,5	2,0	–	7,5	9,0
Flammschutzmittel ges.	7,5	7,0	6,5	12,0	7,5	9,0
B/(B+C)	0,60	0,50	0,69	–	–	–
Sb ₂ O ₃	–	–	1,0	–	–	–
Antioxidationsmittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Füllstoff	–	1,0	–	–	–	3,0
Pigment	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	–

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Test	Beispiele			Vergleichsbeispiele		
	10	11	12	10	11	12
UL-94, V-2	best.	best.	best.	nicht best.	nicht best.	best.
Zerfließen	ja	ja	ja	nein	ja	ja
MFR, g/10 Min.	10,5	10,0	10,2	10,0	10,8	9,6
HDT, °C	77	80	78	76	75	76
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	67	67	68	62	64	58
Kugelschlagzähigkeit mm	900	850	850	650	800	400
Thermische Stabilität ΔE	< 3	< 3	< 3	< 3	3-20	3-20

Tabelle 5

Material			
Gewichtsteile	Beispiel 13	Vergleichsbeispiel 13	Vergleichsbeispiel 14
Komponente A#1, HI-PS	70,0	70,0	70,0
Komponente A#4, HI-PS	30,0	30,0	30,0
Komponente B#1	2,6	8,0	–
Komponente C#1	1,4	–	4,0
Flammschutzmittel ges.	4,0	8,0	4,0
B/(B+C)	0,65	1,00	–
Sb ₂ O ₃	0,5	1,0	0,5
Antioxidationsmittel	0,2	0,2	0,2

Test			
UL-94, V-2	bestanden	bestanden	bestanden
Zerfließen	ja	ja	ja

MFR, g/10 Min.	8,8	7,8	9,0
HDT, °C	76	78	7,4
Izod-Kerbschlagzähigkeit J/m	65	58	62
Kugelschlagzähigkeit mm	850	600	800
Thermische Stabilität ΔE	< 3	< 3	> 20

[0039] Den obigen Testergebnissen ist zu entnehmen, dass die flammfesten Zusammensetzungen der Beispiele ausgezeichnete Schlagzähigkeit im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele, welche die Komponente (B) alleine enthalten und ausgezeichnete thermische Stabilität im Vergleich zu den Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele, welche die Komponente (C) alleine enthalten, besitzen.

[0040] Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 4, das die flammhemmende Verbindung (A) als Referenz in Kombination mit Komponente (C) enthält, zeigt den gewünschten Grad an Flammsehutzigenschaften, ist aber den Zusammensetzungen der Beispiele bei MFR und der Schlagzähigkeit unterlegen.

[0041] Die Zusammensetzung der Vergleichsbeispiels 5, welche die flammhemmende Verbindung (B) als Referenz in einer Menge enthält, die ausreicht, den gewünschten Grad an Flammfestigkeit zu bewirken, in Kombination mit Komponente (C) enthält, ist den Zusammensetzungen der Beispiele bei der thermischen Deformationstemperatur und der Schlagzähigkeit unterlegen.

[0042] Tabelle 5 zeigt, dass die kombinierte Verwendung der Komponente (B) und der Komponente (C) in Beispiel 13 zu einer höheren Schlagzähigkeit führt als die Verwendung der Komponente (B) alleine im Vergleichsbeispiel 13 und ebenso zu höherer thermischer Stabilität im Vergleich zur Verwendung der Komponente (C) alleine im Vergleichsbeispiel 14 führt.

[0043] Die Tabelle 4 zeigt, dass die Komponente (B) oder die Komponente (C) alleine der Zusammensetzung den gewünschten Grad an Flammfestigkeit nicht verleiht, wenn nicht Antimontrioxid verwendet wird, der gewünschte Grad an Flammfestigkeit aber ohne Antimontrioxid erreicht werden kann, wenn die Komponente (B) und die Komponente (C) in Kombination verwendet werden.

Patentansprüche

1. Flammfeste Kunststoffzusammensetzung, umfassend:

(A) ein Kunststoffmaterial auf Styrolbasis;

(B) eine bromierte aromatische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 200°C bis 260°C, in der alle Bromatome an den aromatischen Ring gebunden sind;

(C) eine organische Verbindung mit wenigstens einer 2,3-Dibrompropylgruppe, ausgewählt unter einem 2,3-Dibrompropylether eines chlorierten oder bromierten Phenols oder Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat; und gegebenenfalls

(D) Antimontrioxid;

wobei der Anteil der Komponenten (B), (C) und (D) pro 100 Teile des Kunststoffmaterials auf Styrolbasis (A) so sind, dass die Summe von (B) + (C) 3 bis 10 Gewichtsteile beträgt, wobei (B) 20 bis 80 Gewichtsprozent der Summe ausmacht, und (D) 0 bis 3 Gewichtsteile ausmacht.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Komponente (B) ausgewählt ist unter Tris(tribromphenoxy)triazin, einem Gemisch davon mit Dibromphenoxy-bis(tribromphenoxy)triazin und/oder Bis(dibromphenoxy)-tribromphenoxytriazin, Bis(tribromphenoxy)ethan und bromiertem Trimethylphenylindan.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die erwähnte Komponente (C) ausgewählt ist unter 1-(2,3-Dibrompropoxy)-2,4,6-tribrombenzol;
1-(2,3-Dibrompropoxy)-2,4-dibrombenzol;
4,4'-Bis(2,3-dibrompropoxy)-3,3',5,5'-tetrabrombiphenyl;
Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]methan;
1,1-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]ethan;
2,2-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]propan;
Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]methan;

1,1-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]ethan;
2,2-Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dichlorphenyl]propan;
Bis[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]sulfid;
Bis[4-(2,3-dibrompropyl)-3,5-dibromphenyl]sulfoxid;
Bis[4-(2,3-dibrompropyl)-3,5-dibromphenyl]sulfon; und
Tris(2,3-dibrompropyl)isocyanurat.

4. Flammfeste Kunststoffartikel, hergestellt aus der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen