



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 03 474 T2 2004.01.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 144 498 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 03 474.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/17227**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 937 627.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/12609**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.10.2002**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/49**
C08L 69/00

(30) Unionspriorität:

144687	31.08.1998	US
235678	22.01.1999	US
404456	08.07.1999	US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514
Laudenbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BASTIAENS, Herman, Jos, NL-4611 JX Bergen op
Zoom, NL; CAMPBELL, Robert, John, Clifton Park,
US; GOVERTS, Carlos, Luc, B-2320 Hoogstraten,
BE**

(54) Bezeichnung: **FLAMMHEMMENDE POLYMERMISCHUNGEN UND HERSTELLUNGSMETHODE**

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**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Polymere und mehr im Besonderen auf entflammungshemmende Mischungen mit verbesserten Eigenschaften bei hoher Temperatur.

[0002] Die Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften thermoplastischer Polymerer, wie Polycarbonate, war lange ein Ziel von Polymermischern. Phosphor enthaltende Verbindungen wurden in Zusammensetzungen mit thermoplastischen Polymeren eingesetzt, um deren flammbeständige Eigenschaften zu verbessern. Zu den für diesen Zweck brauchbaren Phosphorverbindungen gehören die Bis(diarylphosphat)ester von aromatischen Dihydroxylverbindungen, wie durch Resorcin-bis(diphenylphosphat), Hydrochinon-bis(diphenylphosphat) und Bisphenol A-bis(diphenylphosphat) veranschaulicht. Gewisse wasserlösliche Phosphoramide wurden auch in der Textilindustrie als entflammungshemmende Appreturen für Gewebe eingesetzt.

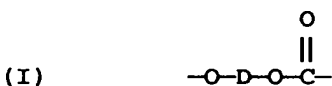
[0003] Phosphorhaltige Verbindungen haben jedoch unerwünschte Wirkungen auf andere physikalische Eigenschaften thermoplastischer Polymerer. So haben, z. B., phosphorhaltige Verbindungen häufig unerwünschte Wirkungen auf die Eigenschaften von Polycarbonat und Polycarbonat-haltigen Mischungen bei hoher Temperatur, insbesondere auf solche Mischungen, die auch Anlagerungs-Polymere, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (im Folgenden als "ABS-Copolymere" bezeichnet) enthalten. Diese unerwünschten Wirkungen können durch eine ausgeprägte Abnahme der Glasübergangs-Temperatur (T_g) einer oder mehrerer Polymerphasen gezeigt werden. Zusätzlich werden auch andere physikalische Eigenschaften der Mischungen, wie Duktilität, manchmal beeinträchtigt und erfordern eine Verbesserung.

[0004] Es gibt zunehmende Forderungen von Schlüsselindustrien, wie der Elektronik- und Computer-Industrie, nach Polymer-Zusammensetzungen, die sowohl entflammungshemmende Eigenschaften als auch eine höhere Hitzebeständigkeit aufweisen. Solche Zusammensetzungen müssen auch andere wichtige physikalische Eigenschaften beibehalten, wie angemessenes Fließen und Schlagzähigkeit, für Anwendungen, wie Computergehäuse, Computermonitor-Gehäuse und Druckergehäuse. Eine andere zunehmende Forderung geht nach Materialien, die im Underwriters Laboratory UL-94-Testprotokoll als V-0, V-1 oder V-2 eingestuft werden. Es ist daher klar, dass neue Harzzusammensetzungen, die diese und andere Forderungen erfüllen, weiter gesucht werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung erfüllt die oben beschriebenen Forderungen durch Bereitstellen von Harzzusammensetzungen, die die folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon umfassen:

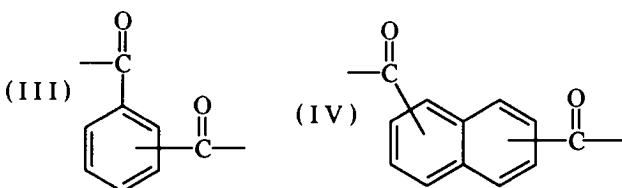
a) mindestens ein Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist, und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

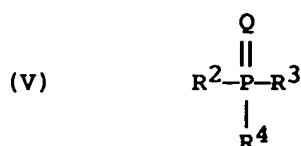


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

c) mindestens eine Phosphoramid-Verbindung mit der Formel V:

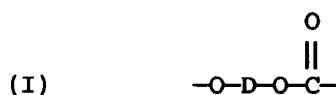


worin Q Sauerstoff ist, R^2 ein Aminrest ist, und R^3 und R^4 jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthioest oder ein Aryloxy- oder Arylthioest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon oder ein Aminrest ist.

[0006] Die vorliegende Erfindung schafft auch Gegenstände, die aus den Harzzusammensetzungen hergestellt sind. Weiter schafft die vorliegende Erfindung Verfahren zum Herstellen von Harzzusammensetzungen mit verbesserter Wärmebeständigkeit und/oder Verarbeitbarkeit gegenüber Zusammensetzungen, die im Stande der Technik bekannt sind.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

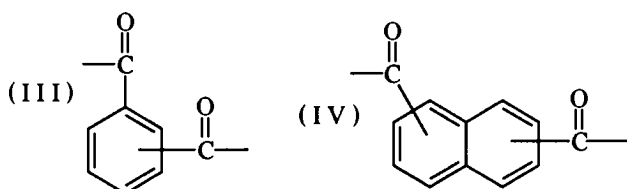
[0007] In einer Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein Polyester-carbonat, das Struktureinheiten der Formel I umfasst,



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II ist:



worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R^1 mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



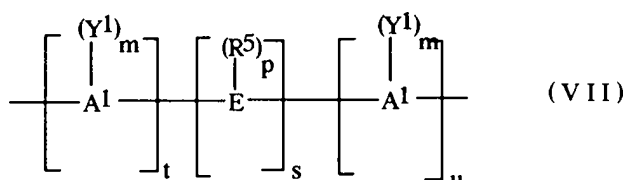
Die Polyestercarbonate, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, und die Verfahren zu deren Herstellung sind im Stande der Technik bekannt, wie, z. B., in den US-PSn 3,030,331; 3,169,121; 3,207,814; 4,194,038; 4,156,069; 4,238,596; 4,238,597; 4,487,896; 4,506,065 und der am 29. Oktober 1998 eingereichten anhängigen Anmeldung Serial Nr. 09/181,902, die auf die vorliegende Anmelderin übertragen ist und die alle durch Bezugnahme hier aufgenommen sind, offenbart. Zu den Eigenschaften, die diese Polymeren charakterisieren, gehört eine relativ hohe Verformungs-Temperatur unter Belastung (DTUL) sowie eine relativ hohe Schlagzähigkeit, gemessen nach dem Izod-Testprotokoll mit gekerbten Proben.

[0008] Die Polyestercarbonate können allgemein als Carbonatgruppen, Carboxylatgruppen und aromatische carbocyclische Gruppen in der Polymerkette aufweisende Copolyester bezeichnet werden, wobei mindestens einige der Carboxylatgruppen und mindestens einige der Carbonatgruppen direkt an Ring-Kohlenstoffatome der aromatischen carbocyclischen Gruppen gebunden sind. Diese Polyester-Carbonate werden im Allgemeinen hergestellt durch Umsetzen mindestens eines zweiwertigen Phenols, mindestens einer difunktionellen Carbonsäure oder eines reaktionsfähigen Derivates der Säure, wie dem Säuredihalogenid, und einer Carbonat-Vorstufe.

[0009] Geeignete zweiwertige Phenole zum Herstellen von Polyestercarbonaten schließen solche der Formel VI ein:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist. Vorzugsweise hat D die Struktur der Formel VII:

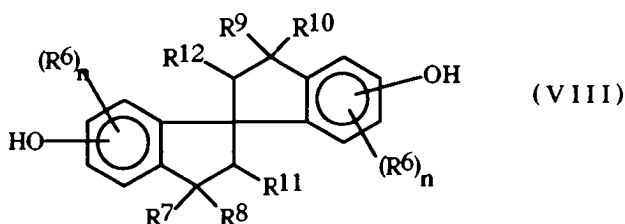


worin A eine aromatische Gruppe, wie Phenylen, Biphenylen, Naphthylen usw. repräsentiert, E eine Alkylen- oder Alkyldengruppe sein kann, wie Methylen, Ethylen, Ethylden, Propylen, Propylden, Isopropylden, Butylen, Butylden, Isobutylden, Amylden, Isoamylden usw. Ist E eine Alkylen- oder Alkyldengruppe, dann kann sie auch aus zwei oder mehr Alkylen- oder Alkyldengruppen bestehen, die durch eine Gruppierung verbunden sind, die sich von Alkylen oder Alkylden unterscheidet, wie einer aromatischen Bindung, einer tertiären Aminobindung, einer Etherbindung, einer Carbonylbindung, einer siliciumhaltigen Bindung oder einer schwefelhaltigen Bindung, wie Sulfid, Sulfoxid, Sulfon usw., oder einer phosphorhaltigen Bindung, wie Phosphinyl, Phosphonyl usw. Zusätzlich kann E eine cycloaliphatische Gruppe (z. B. Cyclopentyliden, Cyclohexyliden, 3,3,5-Trimethylcyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, 2-[2.2.1]-Bicycloheptyliden, Neopentyliden, Cyclopentadecyliden, Cyclodecyliden, Adamantyliden usw.); eine schwefelhaltige Bindung, wie Sulfid, Sulfoxid oder Sufon; eine phosphorhaltige Bindung, wie Phosphinyl, Phosphonyl; eine Etherbindung; eine Carbonylbindung; eine tertiäre Stickstoffgruppe oder eine siliciumhaltige Bindung sein, wie Silan oder Siloxy. R^5 repräsentiert Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, wie Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder Cycloalkyl. Y^1 kann ein anorganisches Atom, wie Halogen (Fluor, Brom, Chlor, Iod); eine anorganische Gruppe, wie Nitro; eine organische Gruppe, wie R^5 oben oder eine Oxygruppe, wie OR, sein; es ist lediglich erforderlich, dass Y^1 inert und unbeeinflusst durch die Reaktanten und Reaktions-Bedingungen ist, die zum Herstellen des Polyester碳酸s benutzt werden. Der Buchstabe m repräsentiert eine ganze Zahl von und einschließlich null durch die Anzahl von Positionen auf A^1 , die für die Substitution verfügbar sind; p repräsentiert eine ganze Zahl und einschließlich null durch die Anzahl von Positionen auf E, die für die Substitution verfügbar sind; t repräsentiert eine ganze Zahl von mindestens eins; s ist entweder null oder eins und u repräsentiert eine null einschließende ganze Zahl.

[0010] In der zweiwertigen Phenolverbindung, in der D durch die obige Formel VII repräsentiert ist, können, wenn mehr als ein Y-Substituent vorhanden ist, diese gleich oder verschieden sein. Das Gleiche gilt für den R^5 -Substituenten. Ist s in Formel VII null und u nicht null, dann sind die aromatischen Ringe direkt miteinander verbunden, ohne dass eine Alkylden- oder andere Brücke vorhanden ist. Die Positionen der Hydroxylgruppen und von Y^1 auf den aromatischen Kernresten A^1 können in den o-, m- oder p-Positionen variiert werden, und die Gruppen können vicinal, asymmetrisch oder symmetrisch zueinander stehen, wo zwei oder mehr Ring-Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes mit Y^1 und Hydroxylgruppen substituiert sind.

[0011] Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele von zweiwertigen Phenolen der Formel VI schließen die Dihydroxy-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe ein, die durch Name oder Formel (generisch oder spezifisch) in der US-PS 4,217,438, die durch Bezugnahme hier aufgenommen wird, offenbart sind. Einige bevorzugte Beispiele der zweiwertigen Phenole schließen 4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexyliden)diphenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (üblicherweise als Bisphenol A bekannt), 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 2,4'-dihydroxydiphenylmethan, Bis(2-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxy-5-nitrophenyl)methan, Bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(4-hydroxy-2-chlorphenyl)ethan, 2,2-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexylmethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, Resorcin, C_{1-3} -Alkyl-substituierte Resorcine ein.

[0012] Geeignete zweiwertige Phenole schließen auch solche ein, die Spirobiindan-Struttureinheiten enthalten, wie sie durch die Formel VIII repräsentiert sind.



worin jedes R^6 unabhängig ausgewählt ist aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten und Halogenresten, jedes R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig C_{1-6} -Alkyl ist, jedes R^{11} und R^{12} unabhängig H oder C_{1-6} -Alkyl ist und jedes n unabhängig ausgewählt ist aus positiven ganzen Zahlen mit einem Wert von 0 bis einschließlich 3. Die durch R^6 repräsentierten einwertigen Kohlenwasserstoffreste schließen Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste, Aral-

kylreste und Alkarylreste ein. Durch R^6 repräsentierte Alkylreste sind vorzugsweise solche, die von 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, und sie schließen verzweigte Alkylreste und geradkettige Alkylreste ein. Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele dieser Alkylreste schließen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl und Hexyl ein. Durch R^6 repräsentierte Cycloalkylreste sind vorzugsweise solche, die von 3 bis etwa 12 Ring-Kohlenstoffatome enthalten. Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele dieser Cycloalkylreste schließen Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl ein. Durch R^6 repräsentierte Arylreste sind vorzugsweise solche, die von 6 bis 12 Ring-Kohlenstoffatome enthalten. Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele dieser Arylreste schließen Phenyl, Biphenyl, Naphthyl ein. Durch R^6 repräsentierte bevorzugte Aralkyl- und Alkarylreste sind solche, die von 7 bis etwa 14 Kohlenstoffatome enthalten. Diese schließen Benzyl, Ethylphenyl, Phenylbutyl, Phenylpropyl, Propylphenyl und Phenylethyl ein, sind aber darauf nicht beschränkt. Die durch R^6 repräsentierten bevorzugten Halogenreste sind Fluor, Chlor und Brom.

[0013] Sind in der zweiwertigen Phenolverbindung der Formel VIII mehr als ein R^6 -Substituent vorhanden, dann können diese gleich oder verschieden sein. Die relativen Positionen der Hydroxylgruppen und R^6 auf den aromatischen Kernen können in der ortho- oder meta-Position variiert sein. Die Position jeder Hydroxylgruppe ist unabhängig an irgendeiner unsubstituierten Stelle auf jedem der aromatischen Ringe. Bevorzugter befindet sich jede Hydroxylgruppe unabhängig in den Positionen 6 oder 6' oder 6'' auf jedem aromatischen Ring. Am bevorzugtesten befindet sich jede Hydroxylgruppe in Position 6 und 6' jedes aromatischen Ringes.

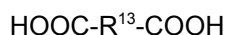
[0014] Vorzugsweise ist jedes R^6 unabhängig ausgewählt aus Chlor, Brom und niederen Alkylresten, die von 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatome enthalten, jedes R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} ist unabhängig C_{1-6} -Alkyl, jedes R^{11} und R^{12} ist unabhängig H oder C_{1-6} -Alkyl und jedes n ist unabhängig 0 bis 3. Bevorzugter ist jedes R^6 unabhängig ausgewählt aus Chlor und niederen Alkylresten, die von 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatome enthalten, jedes R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} ist unabhängig C_{1-2} -Alkyl, jedes R^{11} und R^{12} ist unabhängig H oder C_{1-2} -Alkyl und jedes n ist unabhängig 0 bis 2. Noch bevorzugter ist jedes R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} Methyl, jedes R^{11} und R^{12} ist H und jedes n ist 0.

[0015] Die zweiwertigen Spirophenole der Formel VIII sind Verbindungen, die im Stande der Technik bekannt und die kommerziell erhältlich sind, oder die leicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Verfahren zur Herstellung schließen solche ein, die in der US-PS 4,701,566 und durch R. F. Curtis und durch K. O. Lewis im Journal of the Chemical Society (England), 1962, Seite 24, und durch R. F. Curtis im Journal of the Chemical Society (England) 1962, Seite 417 beschrieben sind. In einem veranschaulichenden, nicht einschränkenden Beispiel können diese zweiwertigen Spirophenole geeignet hergestellt werden durch (i) Umsetzen von zwei Molen einer phenolischen Verbindung mit einem Mol einer carbonylhaltigen Verbindung, wie Aceton, und (ii) danach miteinander Umsetzen von drei Molen des Produktes von (i) unter sauren Bedingungen, zur Bildung des zweiwertigen Spirophenols, und vier Molen einer phenolischen Verbindung. Die in (ii) einsetzbaren Säuren können solche Säuren einschließen, wie wasserfreie Methansulfonsäure, wasserfreie Chlorwasserstoffsäure und Ähnliche.

[0016] Das am meisten bevorzugte zweiwertige Spirophenol zum Bilden von Polyestercarbonaten, geeignet zum Einsatz in der vorliegenden Erfindung, ist 6,6'-Dihydroxy-3,3',3''tetramethyl-1,1'-spirobiindan ("SBI"), bei dem n in Formel VIII 0 ist und die Bindungen mit dem Rest des Polymermoleküls sich in einer spezifischen Position auf den aromatischen Ringen befinden.

[0017] Bei der Herstellung geeigneter Polyestercarbonate können die oben beschriebenen zweiwertigen Phenole allein oder als Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen zweiwertigen Phenolen eingesetzt werden. Aus Gründen der Erhältlichkeit und besonderen Eignung für die Zwecke der Erfindung ist ein bevorzugtes zweiwertiges Phenol 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan ("BPA"), bei dem D in Formel VII Bis(4-phenyl)isopropyliden ist.

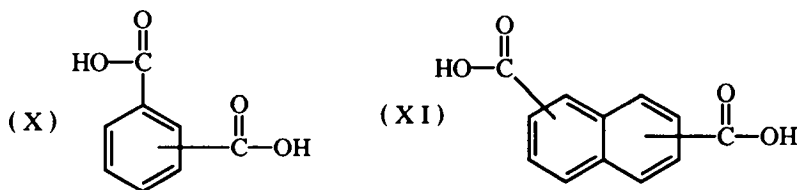
[0018] Im Allgemeinen kann irgendeine difunktionelle Carbonsäure oder ein entsprechendes reaktionsfähiges Derivat, wie das Säuredihalogenid, konventionell bei der Herstellung von Polyestercarbonaten für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden. Typischerweise sind die Carbonsäuren, die eingesetzt werden können, aliphatische Dicarbonsäuren, aliphatisch-aromatische Dicarbonsäuren oder aromatische Dicarbonsäuren. Die aromatischen Dicarbonsäuren oder ihre reaktionsfähigen Derivate, wie die aromatischen Säuredihalogenide, sind besonders bevorzugt, da sie aromatische Polyestercarbonate erzeugen, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung am brauchbarsten sind. Diese Dicarbonsäuren können durch die allgemeine Formel IX repräsentiert werden:



(IX)

worin R^{13} einen aromatischen Rest, wie Phenylen, Naphthylen, Biphenylen, substituiertes Phenylen usw.; zwei oder mehr aromatische Gruppen, verbunden durch nicht aromatische Verbindungen, wie sie durch E in Formel VII definiert sind, oder einen Aralkylrest, wie Toly, Xyl, usw., oder einen Alkarylrest, wie Benzyl usw., reprä-

sentiert. Besonders bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren zur Herstellung von Polyestercarbonaten sind solche, die mindestens eine Dicarbonsäure der Formeln X und XI umfassen:



Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele geeigneter aromatischer Dicarbonsäuren schließen Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Homophthalsäure, o-, m- und p-Phenylendiessigsäure und die mehrkernigen aromatischen Säuren, wie Diphensäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Ähnliche, ein. Diese Säuren können entweder einzeln oder als eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Säuren bei der Herstellung geeigneter Polyestercarbonate eingesetzt werden.

[0019] Die Carbonat-Vorstufe kann ein Carbonylhalogenid, ein Carbonatester oder ein Halogenformiat sein. Die Carbonylhalogenide, die hier eingesetzt werden können, sind Carbonylchlorid, Carbonylbromid und Mischungen davon. Typisch für Carbonatester, die hier eingesetzt werden können, sind Diphenylcarbonat, Di(halogenphenyl)carbonate, wie Di(chlorphenyl)carbonat, Di(bromphenyl)carbonat, Di(trichlorphenyl)carbonat, Di(tribromphenyl)carbonat usw.; Di(alkylphenyl)carbonate, wie Di(tolyl)carbonat usw., Di(naphthyl)carbonat, Di(chlornaphthyl)carbonat, Phenyltolylcarbonat, Chlorphenylchlornaphthylcarbonat usw. oder deren Mischungen. Die zum Einsatz hier geeigneten Halogenformiate schließen Bishalogenformiate von zweiwertigen Phenolen (wie Bischlorformiate von Hydrochinon, Bisphenol A usw.) oder Glykolen (wie Bisformiate von Ethylenglykol, Neopentylglykol, Polyethylenglykol usw.) ein. Carbonylchlorid, aus als Phosgen bekannt, ist bevorzugt.

[0020] Die Polyestercarbonate der vorliegenden Erfindung können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie Grenzflächen-Polymerisation oder Phasengrenzentrennung, Umesterung, Lösungspolymerisation, Schmelzpolymerisation und Ähnlichem. Verschiedene Polymerisations-Verfahren sind im Stande der Technik offenbart, z. B. in den US-PSn 3,030,331; 3,169,121 und 3,207,814 und in der anhängigen Anmeldung Serial Nr. 09/181,902, eingereicht am 29. Oktober 1998. Obwohl die Verfahren variieren können, schließen verschiedene der bevorzugten Verfahren typischerweise das Auflösen oder Dispergieren der Reaktanten in einem geeigneten, mit Wasser unmischnbaren Lösungsmittelmedium und das In-Berührung-bringen der Reaktanten mit einer Carbonat-Vorstufe, wie Phosgen, in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und einer wässrigen Laugenlösung unter kontrollierten pH-Bedingungen ein.

[0021] Die am üblichsten eingesetzten, mit Wasser unmischnbaren Lösungsmittel schließen Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Toluol und Ähnliche ein.

[0022] Bei einem alternativen Verfahren der Herstellung wird mindestens ein zweiwertiges Phenol mit mindestens einer Dicarbonsäure oder einem entsprechenden reaktionsfähigen Derivat, wie Bis(säurehalogenid), unter alkalischen Bedingungen in einem molaren Verhältnis umgesetzt, um ein Polyesteroligomer mit Hydroxyl-Endgruppen zu erhalten. Der Polymerisationsgrad des Polyesteroligomers beträgt mindestens etwa 4, vorzugsweise mindestens etwa 10, bevorzugter mindestens etwa 20 und am bevorzugtesten etwa 30 bis etwa 150. Das Oligomer wird dann mit zweiwertigem Phenol und Carbonat-Vorstufe nach Standardverfahren behandelt, um ein Polyestercarbonat zu bilden, bei dem der Polymerisationsgrad der Carbonatblöcke im Allgemeinen mindestens etwa 10, vorzugsweise mindestens etwa 20 und am bevorzugtesten etwa 50-200 beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das zweiwertige Phenol Resorcin, die Carbonsäurequelle ist eine Mischung von Iso- und Terephthaloylchloriden (typischerweise in einem Verhältnis von Iso : Tere von etwa 5 : 95 bis etwa 95 : 5) und die Carbonat-Vorstufe ist Phosgen.

[0023] Ein Molekulargewichts-Regulator, d. h., ein Kettenabbruchsmittel, wird im allgemeinen vor oder während des In-Berührung-bringens derselben mit einer Carbonat-Vorstufe zu den Reaktanten hinzugegeben. Brauchbare Molekulargewichts-Regulatoren schließen einwertige Phenole, wie Phenol, Chroman-I, p-tert-Butylphenol und Ähnliche ein, doch sind sie darauf nicht beschränkt. Techniken zur Kontrolle des Molekulargewichtes sind im Stande der Technik bekannt und können in dem vorliegenden Verfahren benutzt werden, um das Molekulargewicht der Polyestercarbonatharze zu kontrollieren.

[0024] Vorteilhaft wird ein Katalysator zu der Reaktionsmischung hinzugegeben, um die Reaktion zu fördern. Repräsentative Katalysatoren schließen tertiäre Amine, wie Triethylamin, quartäre Phosphonium-Verbindungen, quartäre Ammonium-Verbindungen und Ähnliche ein, doch sind sie darauf nicht beschränkt.

[0025] Die Temperatur, bei der die Polymerisations-Reaktion stattfindet, kann von unterhalb 0°C bis oberhalb 100°C variieren. Vorzugsweise variiert die Temperatur der Polymerisation von etwa -20°C bis etwa 100°C und am bevorzugtesten von etwa Raumtemperatur (25°C) bis etwa 50°C. Da die Umsetzung exotherm ist, kann die Zugaberate der Carbonyl-Vorstufe, wie Phosgen, zum Kontrollieren der Reaktions-Temperatur benutzt werden. Die erforderliche Menge der Carbonyl-Vorstufe hängt im Allgemeinen von der Menge des hinzugegebenen

nen zweiwertigen Phenol-Reaktanten ab.

[0026] Während der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen, Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten und der Carbonat-Vorstufe können auch Säureakzeptoren vorhanden sein. Beispiele geeigneter Säureakzeptoren schließen tertiäre Amine, Alkali- oder Erdalkalihydroxyde und Ähnliche ein.

[0027] Die Polyestercarbonate, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung besonders brauchbar sind, sind solche, die von Bisphenol A, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder einer Mischung davon oder Terephthaloyldichlorid, Isophthaloyldichlorid oder einer Mischung davon und Phosgen stammen. Wenn eine Mischung von entweder Terephthalsäure und Isophthalsäure oder Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid benutzt wird, dann beträgt das molare Verhältnis (und Gewichtsverhältnis) von Terephthal-Einheiten zu Isophthal-Einheiten von etwa 5 : 95 bis etwa 95 : 5, bevorzugter von etwa 7 : 93 bis etwa 50 : 50. Die bevorzugten Polyestercarbonate haben ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von etwa 50.000 bis etwa 100.000, bevorzugter von etwa 10.000 bis etwa 65.000 und am bevorzugtesten etwa 18.000 bis etwa 36.000.

[0028] Die eingesetzten Anteile der Reaktanten zur Herstellung der Polycarbonatharze variieren gemäß der vorgeschlagenen Verwendung der Mischungen nach der Erfindung, die das Produkt Harz enthalten. Im Allgemeinen kann die Menge der Ester-Einheiten der Formel II von etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% mit Bezug auf die Carbonat-Einheiten der Formel I und vorzugsweise von etwa 60 bis etwa 80 Gew.-% betragen.

[0029] Ein einzelnes Polyesterccarbonat oder eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Polyestercarbonaten kann in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Für gewisse Anwendungen ist es auch vorgesehen, in den Zusammensetzungen eine Mischung einzusetzen, die mindestens ein Polyestercarbonat und mindestens ein Homopolycarbonat, Homopolyester oder eine Mischung davon umfasst. So können, z. B., Zusammensetzungen, umfassend Polyestercarbonate von Bisphenol A-Isophtha/Terephthalsäuren für einige Anwendungen vorteilhaft mit BPA-Homopolycarbonat kombiniert werden. Vorzugsweise liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Homopolycarbonats im Bereich von etwa 5.000 bis etwa 100.000, bevorzugter von etwa 10.000 bis etwa 65.000, noch bevorzugter von etwa 16.000 bis etwa 40.000 und am bevorzugtesten von etwa 20.000 bis etwa 36.000. Zusammensetzungen, die Polyestercarbonate von Bisphenol A-Isophthal/Terephthalsäuren umfassen, können für einige Anwendungen auch vorteilhaft mit dem Polyarylat kombiniert werden, das durch Copolymerisieren von 2 : 1 : 1 Bisphenol A-Isophtha/Terephthalsäuren erhalten ist. Mischungen von Homopolycarbonat und Polyarylat können auch in den Polyestercarbonat enthaltenden Zusammensetzungen eingesetzt werden.

[0030] In Harzzusammensetzungen gibt es häufig eine Verbesserung im Schmelzfluss und/ oder anderen physikalischen Eigenschaften, wenn ein Molekulargewichtsgrad mindestens eines harzartigen Bestandteils mit einem relativ geringeren Molekulargewichtsgrad ähnlichen harzartigen Bestandteils kombiniert ist. Veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele schließen Zusammensetzungen ein, die mindestens ein Polycarbonat enthalten. In einer Polycarbonat-haltigen Mischung ist es, z. B., häufig eine Verbesserung im Schmelzfluss, wenn ein Molekulargewichtsgrad von Polycarbonat mit einem Anteil eines relativ geringeren Molekulargewichtsgrades ähnlichen Polycarbonats kombiniert wird. Die vorliegende Erfindung umfasst daher Zusammensetzungen, die nur einen Molekulargewichtsgrad eines speziellen harzartigen Bestandteils umfassen, und sie umfasst auch Zusammensetzungen, die zwei oder mehr Molekulargewichtsgrade ähnlichen harzartigen Bestandteils umfassen. Sind zwei oder mehr Molekulargewichtsgrade ähnlichen harzartigen Bestandteils vorhanden, dann beträgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Bestandteils mit dem geringsten Molekulargewicht etwa 10% bis etwa 95%, vorzugsweise etwa 40% bis etwa 85% und am bevorzugtesten etwa 60% bis etwa 80% des Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Bestandteils mit dem höchsten Molekulargewicht. In einer repräsentativen, nicht einschränkenden Ausführungsform schließen Polycarbonat enthaltende Mischungen solche ein, umfassend ein Polycarbonat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zwischen etwa 28.000 und etwa 32.000, kombiniert mit einem Polycarbonat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zwischen etwa 16.000 und etwa 26.000. Sind zwei oder mehr Molekulargewichtsgrade ähnlichen harzartigen Bestandteils vorhanden, dann können die Gewichtsverhältnisse der verschiedenen Molekulargewichtsgrade im Bereich von etwa 1 bis etwa 99 Teile eines Molekulargewichtsgrades und von etwa 99 bis etwa 1 Teil eines anderen Molekulargewichtsgrades liegen. Eine Mischung von zwei Molekulargewichtsgraden eines harzartigen Bestandteils ist häufig bevorzugt, in welchem Falle die Gewichtsverhältnisse der beiden Grade im Bereich von etwa 99 : 1 bis etwa 1 : 99, vorzugsweise von etwa 80 : 20 bis etwa 20 : 80 und bevorzugter von etwa 70 : 30 bis etwa 50 : 50 liegen können. Da nicht alle Herstellungs-Verfahren zum Herstellen eines speziellen harzartigen Bestandteils in der Lage sind, alle Molekulargewichtsgrade dieses Bestandteils herzustellen, umfasst die vorliegende Erfindung auch Zusammensetzungen, die zwei oder mehr Molekulargewichtsgrade ähnlichen harzartigen Bestandteils umfassen, bei dem jedes der ähnlichen Harze nach einem anderen Herstellungs-Verfahren hergestellt ist. In einer besonderen Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen, umfassend ein Polycarbonat, hergestellt nach einem Grenzflächen-Verfahren, in Kombination mit einem Polycarbonat anderen Gewichtsmittels des Molekulargewichtes, hergestellt nach einem Schmelzumesterungs-Verfahren.

[0031] Die Anwesenheit von Struktureinheiten aromatischen Esters der Formel II in einem Copolymer, das

auch Struktureinheiten von Carbonat der Formel I enthält, erhöht, wie häufig beobachtet wird, die Tg des Copolymers, verglichen mit der Tg des entsprechenden Homopolycarbonats, das nur Struktureinheiten der Formel I enthält. So haben, z. B., Polyester-carbonate mit BPA-Copolycarbonaten, enthaltend Ester-Struktureinheiten von Isophthal/Terephthalsäuren typischerweise eine höhere Tg als die entsprechenden BPA-Homopolycarbonate, wie, z. B., in der US-PS 4,506,065 offenbart ist.

[0032] Der Anlagerungspolymer-Bestandteil der Mischungen der Erfindung kann irgendein bekanntes Anlagerungshomopolymer oder -copolymer umfassen. Anlagerungshomopolymere schließen Homopolymere ungesättigter Monomerer, wie Olefine, mit polaren Gruppen substituierte Olefine, mit nicht-polaren Gruppen substituierte Olefine, Diene, aromatische Alkenylverbindungen und Ähnliche, sowie Homopolymere cyclischer Monomerer, wie cyclische Carbonate, cyclische Ester, cyclische Amide, cyclische Siloxane, cyclische Imide, cyclische Etherimide, cyclische Ether und Ähnliche ein, doch sind sie darauf nicht beschränkt. Anlagerungscopolymere schließen Copolymere von zwei oder mehr ungesättigten Monomeren, wie Olefine, mit polaren Gruppen substituierte Olefine, mit nicht-polaren Gruppen substituierte Olefine, Diene, aromatische Alkenylmonomere und Ähnliche, sowie Copolymere von zwei oder mehr cyclischen Monomeren, wie cyclische Carbonate, cyclische Ester, cyclische Amide, cyclische Siloxane, cyclische Imide, cyclische Etherimide, cyclische Ether und Ähnliche ein, doch sind sie darauf nicht beschränkt. Anlagerungscopolymere von zwei oder mehr ungesättigten Monomeren, wie zwei Olefinmonomeren, einem Olefinmonomer und einem mit einer polaren Gruppe substituierten Olefinmonomer, einem aromatischen Alkenylmonomer und einem mit einer nicht-polaren Gruppe substituierten Olefinmonomer und einem aromatischen Alkenylmonomer und einem mit einer polaren Gruppe substituierten Olefinmonomer sind bevorzugt. Repräsentative Beispiele solcher Copolymeren schließen Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) und hochschlagfestes Polystyrol (HIPS), eine Art von Kautschuk-modifizierten Polystyrolen, umfassend Mischungen und Ppropfpolymere, worin der Kautschuk ein Polybutadien oder ein kautschukartiges Copolymer aus etwa 70-98% Styrol und 2-30% Dienmonomer ist, ein. Zu solchen SAN-Copolymeren gehören auch Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere, die typischerweise Ppropfpolymere von Styrol und Acrylnitril auf einer zuvor gebildeten Dienpolymer-Hauptkette (z. B. Polybutadien oder Polyisopren) sind.

[0033] Meistens sind Kautschuk-modifizierte thermoplastische Harze auf der Grundlage von Anlagerungspolymeren bevorzugt. Geeignete Kautschuk-modifizierte thermoplastische Harze können eine nicht-kontinuierliche elastomere Substratphase umfassen, die in einer kontinuierlichen starren thermoplastischen Superstratphase dispergiert ist, worin mindestens ein Teil der starren thermoplastischen Phase chemisch auf die elastomere Phase gepropft ist.

[0034] Geeignete Materialien zum Einsatz als elastomere Phase sind Polymere mit einer Tg von weniger als oder gleich 25°C, bevorzugter von weniger als oder gleich 0°C und noch bevorzugter von weniger als oder gleich -30°C. Die Tg eines Polymers, wie sie hier genannt ist, ist der Tg-Wert des Polymers, gemessen durch Differenzialabtaastkalorimetrie (Heizrate 20°C/min, wobei der Tg-Wert am Biegepunkt gemessen wird).

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die elastomere Phase ein Polymer mit wiederkehrenden Einheiten von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus konjugierten Dienmonomeren, nicht-konjugierten Dienmonomeren und C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren.

[0036] Geeignete konjugierte Dienmonomere schließen, z. B., 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Heptadien, Methyl-1,3-pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 2-Ethyl-1,3-pentadien, 1,3-Hexadien, 2,4-Hexadien, Dichlorbutadien, Brombutadien und Dibrombutadien sowie Mischungen konjugierter Dienmonomere ein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das konjugierte Dienmonomer 1,3-Butadien. Geeignete nicht-konjugierte Dienmonomere schließen, z. B., Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien, Hexadien oder Phenylnorbornen ein.

[0037] Der Begriff "C₁₋₁₂-Alkyl", wie er hier benutzt wird, bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylsubstituenten-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen pro Gruppe und schließt, z. B., Methyl, Ethyl, n-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Propyl, Isopropyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl ein. Der Begriff "(Meth)acrylat-Monomere", wie er hier benutzt wird, bezieht sich gemeinsam auf Acrylat-Monomere und Methacrylat-Monomere. Geeignete C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylat-Monomere schließen C₁₋₁₂-Alkylacrylat-Monomere, z. B. Ethylacrylat, Butylacrylat, Isopentylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und deren C₁₋₁₂-Alkylmethacrylat-Analoga ein, wie, z. B., Methylnethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Decylmethacrylat.

[0038] Die elastomer Phase kann gegebenenfalls bis zu etwa 25 Gew.-% eines oder mehrerer Monomerer einschließen, die ausgewählt sind aus C₂₋₈-Olefin-Monomeren, aromatischen Vinylmonomeren und monoethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren.

[0039] Der Begriff "C₂₋₈-Olefin-Monomere", wie er hier benutzt wird, bedeutet eine Verbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül und mit einer einzelnen Stelle ethylenischer Ungesättigtheit pro Molekül. Geeignete C₂₋₈-Olefin-Monomere schließen, z. B., Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, Hepten ein.

[0040] Geeignete aromatische Vinylmonomere schließen, z. B., Styrol und substituierte Styrole mit ein oder mehreren Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxyl- oder Halogen-Substituentengruppen ein, die an den aromatischen Ring gebunden sind, einschließlich, z. B., α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylxylo, Trimethylstyrol, Bu-

tylstyrol, Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Bromstyrol, p-Hydroxystyrol, Methoxystyrol und Vinyl-substituierte kondensierte aromatische Ringstrukturen, wie, z. B., Vinylnaphthalin, Vinylanthracen sowie Mischungen von aromatischen Vinylmonomeren.

[0041] Der Begriff "monoethylenisch ungesättigtes Nitrilmonomer", wie er hier benutzt wird, bedeutet eine acyclische Verbindung, die eine einzelne Nitrilgruppe und eine einzige Stelle ethylenischer Ungesättigtheit pro Molekül einschließt, und, z. B., Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Chloracrylnitril einschließt.

[0042] Die elastomere Phase kann gegebenenfalls eine untergeordnete Menge, z. B. bis zu 5 Gew.-%, wiederkehrender Einheiten von einem polyethylenisch ungesättigten "vernetzenden" Monomer einschließen, z. B. Butylendiacylat, Divinylbenzol, Butendioldimethacrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat. Der Begriff "polyethylenisch ungesättigt", wie er hier benutzt wird, bedeutet zwei oder mehr Stellen ethylenischer Ungesättigtheit pro Molekül.

[0043] Die elastomere Phase kann, insbesondere bei solchen Ausführungsformen, bei denen die elastomere Phase wiederkehrende Einheiten von Alkyl(meth)acrylat-Monomeren aufweist, eine untergeordnete Menge, z. B. bis zu 5 Gew.-%, wiederkehrender Einheiten von einem polyethylenisch ungesättigten (pfropfverbindenden) Monomer einschließen. Geeignete pfropfverbindende Monomere schließen solche Monomere ein, die eine erste Stelle ethylenischer Ungesättigtheit mit einer Reaktivität ähnlich der ethylenisch ungesättigter Monomere aufweisen, von denen das entsprechende Substrat oder Superstrat stammt, sowie eine zweite Stelle ethylenischer Ungesättigtheit mit einer relativen Reaktivität, die sich beträchtlich von der der ethylenisch ungesättigten Monomeren unterscheidet, von denen die elastomere Substratphase stammt, sodass die erste Stelle während der Synthese der elastomeren Phase reagiert und die zweite Stelle für die spätere Reaktion unter anderen Reaktions-Bedingungen verfügbar ist, z. B. während der Synthese der starren thermoplastischen Superstratphase. Geeignete pfropfverbindende Monomere schließen, z. B., Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Triallylcyanurat ein.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die elastomere Phase von 60 bis 100 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren konjugierten Diemonomeren und von 0 bis etwa 40 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren und monocetylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren, wie, z. B., ein Styrol-Butadien-Copolymer, ein Acrylnitril-Butadien-Copolymer und ein Styrol-Butadien-Acrylnitril-Copolymer.

[0045] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die elastomere Phase wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren. In einer mehr bevorzugten Ausführungsform umfasst die elastomere Phase von 40 bis 96 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, bevorzugter von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Ethylacrylat, Butylacrylat und n-Hexylacrylat.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die elastomere Phase hergestellt durch wässrige Emulsions-Polymerisation in Gegenwart eines Initiators freier Radikale, z. B. eines Azonitril-Initiators, eines organischen Peroxid-Initiators, eines Persulfat-Initiators oder eines Redox-Initiatorsystems und gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels, z. B. eines Alkylmercaptans, und unter Bildung von Teilchen aus elastomerem Phasenmaterial koaguliert. In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Emulsions-polymerisierten Teilchen des elastomeren Phasenmaterials ein Gewichtsmittel der Teilchengröße von etwa 60 bis etwa 800 nm, bevorzugter von etwa 100 bis etwa 600 nm, gemessen durch Lichtdurchlässigkeit. Die Größe der Emulsions-polymerisierten elastomeren Teilchen kann gegebenenfalls durch mechanische oder chemische Zusammenballung der Emulsions-polymerisierten Teilchen gemäß bekannten Techniken vergrößert werden.

[0047] Die starre thermoplastische Harz-Superstratphase umfasst ein oder mehr thermoplastische Polymere und weist eine Tg von mehr als 25°C, bevorzugter mehr als oder gleich 90°C und noch bevorzugter größer als oder gleich 100°C auf.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase ein Polymer oder eine Mischung von zwei oder mehr Polymeren, die jeweils wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, aromatischen Vinylmonomeren und monocetylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. Geeignete C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomere, aromatische Vinylmonomere und monocetylenisch ungesättigte Nitrilmonomere sind solche, die oben in der Beschreibung der elastomeren Phase angegeben sind.

[0049] In einer sehr bevorzugten Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase ein oder mehr aromatische Vinylpolymere. Geeignete aromatische Vinylpolymere umfassen mindestens 60 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren aromatischen Vinylmonomeren. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase ein aromatisches Vinylpolymer mit ersten wiederkehrenden Einheiten von einem oder mehreren aromatischen Vinylmonomeren und mit zweiten wiederkehrenden Einheiten von einem oder mehreren monocetylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. In einer bevorzugteren Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase von etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von Styrol und von etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von Acrylnitril. In einer

anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, und sie kann gegebenenfalls weiter wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren umfassen, die ausgewählt sind aus aromatischen Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die starre thermoplastische Phase mehr als oder gleich 50 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren und bevorzugter von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat und Butylmethacrylat.

[0050] Die starre thermoplastische Phase wird nach bekannten Verfahren hergestellt, z. B. durch Massen-Polymerisation, Emulsions-Polymerisation, Suspensions-Polymerisation oder deren Kombinationen, worin mindestens ein Teil der starren thermoplastischen Phase chemisch gebunden, d. h., auf die elastomere Phase durch eine Reaktion mit in der elastomeren Phase vorhandenen ungesättigten Stellen "gepfropft" ist. Die ungesättigten Stellen in der elastomeren Phase werden, z. B., durch restliche ungesättigte Stellen in wiederkehrenden Einheiten von einem konjugierten Dien oder durch restliche ungesättigte Stellen in wiederkehrenden Einheiten von einem pfropfverbindenden Monomer bereitgestellt.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein Teil der starren thermoplastischen Phase durch eine wässrige Emulsions- oder wässrige Suspensions-Polymerisationsreaktion in Gegenwart elastomerer Phase und eines Polymerisations-Initiatorsystems, z. B. eines thermischen oder Redox-Initiatorsystems, hergestellt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein Teil der thermoplastischen Phase durch ein Massen-Polymerisationsverfahren hergestellt, bei dem die Teilchen des Materials, aus dem die elastomere Phase gebildet werden soll, in einer Mischung von Monomeren dispergiert werden, aus denen die starre thermoplastische Phase gebildet werden soll, und die Monomeren der Mischung werden dann unter Bildung des Kautschuk-modifizierten thermoplastischen Harzes polymerisiert.

[0052] Das Ausmaß des Pfropfens, das zwischen der starren thermoplastischen Phase und der elastomeren Phase stattfindet, variiert mit der relativen Menge und Zusammensetzung der elastomeren Phase. In einer bevorzugten Ausführungsform werden von etwa 10 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 80 Gew.-%, noch bevorzugter von etwa 65 bis etwa 80 Gew.-% der starren thermoplastischen Phase chemisch auf die elastomere Phase gepfropft, und von etwa 10 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 70 Gew.-%, bevorzugter von etwa 20 bis etwa 36 Gew.-% der starren thermoplastischen Phase bleiben frei, d. h., ungepfropft.

[0053] Die starre thermoplastische Phase des Kautschuk-modifizierten thermoplastischen Harzes kann gebildet werden: (i) nur durch Polymerisation, die in Gegenwart der elastomeren Phase ausgeführt wird, oder (ii) durch Anlagern eines oder mehrerer separat polymerisierter starrer thermoplastischer Polymerer an eine starre thermoplastische Phase, die in Gegenwart der elastomeren Phase polymerisiert wurde. In einer bevorzugten Ausführungsform werden weniger als etwa 10 Gewichtsteile, bevorzugter weniger als etwa 5 Gewichtsteile, separat polymerisiertes starres thermoplastisches Polymer zu 100 Gewichtsteilen der thermoplastischen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hinzugegeben. Bevorzugter wird kein separat polymerisiertes starres thermoplastisches Polymer zu der thermoplastischen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hinzugegeben.

[0054] Jedes der Polymeren der elastomeren Phase und der starren thermoplastischen Harzphase des Kautschuk-modifizierten thermoplastischen Harzes kann unter der Bedingung, dass die Tg-Beschränkung der entsprechenden Phase erfüllt ist, gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie, z. B., monocetylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie, z. B., Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure; Hydroxy- C_{1-12} -alkyl(meth)acrylat-Monomeren, wie, z. B., Hydroxyethylmethacrylat; C_{4-12} -Cycloalkyl(meth)acrylat-Monomeren, wie, z. B., Cyclohexylmethacrylat; (Meth)acrylamid-Monomeren, wie, z. B., Acrylamid und Methacrylamid; Maleimid-Monomeren, wie, z. B., N-Alkylmaleimide, N-Arylmaleimide; Maleinsäureanhydrid, Vinylester, wie, z. B., Vinylacetat und Vinylpropionat, einschließen. Der Begriff " C_{4-12} -Cycloalkyl", wie er hier benutzt wird, bedeutet eine Cycloalkyl-Substituentengruppe mit von 3 bis 12 Kohlenstoffatomen pro Gruppe, und der Begriff "(Meth)acrylamid" bezieht sich gemeinsam auf Acrylamide und Methacrylamide.

[0055] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfasst das elastomere Substrat wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren konjugierten Dienmonomeren und es kann gegebenenfalls weiter wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren umfassen, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren und monocetylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren, und das thermoplastische Substrat umfasst wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Butadien, aromatischen Vinylmonomeren und monocetylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. Die bevorzugten Pfropfcopolymerharze schließen, z. B., Acrylnitril-Butadien-Styrol-Harze ein, die üblicherweise als "ABS"-Harze bezeichnet werden.

[0056] Besonders bevorzugt sind Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere mit mehr als 30 Gew.-% elastomerem Substrat, vorzugsweise mehr als etwa 45 Gew.-% elastomerem Substrat. Die bevorzugtesten elastomeren Substrate umfassen Polybutadien oder Styrol-Butadien-Copolymer. Geeignete Acrylnitril-Butadien-Styrol-Co-

polymere können nach irgendeinem im Stande der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein geeignetes ABS ein Ppropf-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer mit hohem Kautschukgehalt, das in einem Verfahren hergestellt ist, das eine Emulsions-Polymerisationsstufe einschließt. Der Ausdruck "Ppropf-Copolymer mit hohem Kautschukgehalt" bezieht sich allgemein auf Ppropfcopolymer-Harze, bei denen mindestens etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 45 Gew.-% der starren polymeren Phase chemisch mit der elastomeren Substratphase verbunden oder auf diese gepropft ist. Geeignete ABS-Ppropfcopolymere mit hohem Kautschukgehalt sind, z. B., kommerziell erhältlich von GE Plastics, Inc. unter dem Handelsnamen BLENDX und schließen die Qualitäten 131, 333, 338, 360 und 415 ein. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist ein geeignetes ABS eines, das in einem Verfahren hergestellt ist, das eine Massen-Polymerisationsstufe einschließt, sogenanntes Massen-ABS. Massen-ABS kann typischerweise Einschlüsse von copolymerisiertem Styrol-Acrylnitril innerhalb der dispergierten Kautschukteilchen-Phase aufweisen.

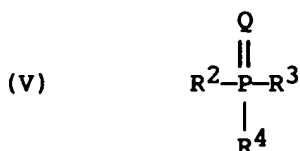
[0057] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das elastomere Substrat wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylaten, und das starre thermoplastische Superstrat umfasst wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren und moncethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. Solche Anlagerungs-Polymere schließen, z. B., Styrol-Acrylat ("SA")-Ppropfcopolymere mit hohem Kautschukgehalt und Acrylnitril-Styrol-Acrylat ("ASA")-Ppropfcopolymere mit hohem Kautschukgehalt ein. Geeignete ASA-Ppropfcopolymere sind kommerziell erhältlich von GE Plastics, Inc. unter dem Handelsnamen BLENDX und sie schließen die Qualitäten 975, 977 und 980 ein.

[0058] In noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das elastomere Substrat wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren konjugierten Dieymonomeren und es kann gegebenenfalls weiter wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, aromatischen Vinylmonomeren und moncethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren umfassen, und das thermoplastische Superstrat umfasst wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, und es kann gegebenenfalls weiter wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren und moncethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren umfassen, wie, z. B., Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol ("MABS")-Ppropfcopolymeren mit hohem Kautschukgehalt, Methacrylat-Butadien-Styrol ("MBS")-Ppropfcopolymeren mit hohem Kautschukgehalt. Geeignete MBS-Ppropfcopolymere sind kommerziell erhältlich von Rohm & Haas Company unter der Handelsbezeichnung PARALOID und sie schließen die Qualitäten BTA-733 und BTA-753 ein, sowie von Kaneka Texas unter der Handelsbezeichnung KANE ACE und sie schließen die Qualität B-56 ein.

[0059] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das elastomere Substrat wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Olefinmonomeren und es kann gegebenenfalls weiter wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren nicht konjugierten Dienmonomeren umfassen, und das thermoplastische Superstrat umfasst wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren und moncethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren. Solche Anlagerungs-Polymere schließen, z. B., Acrylnitril-Ethylen-Propylen-Styrol ("AES")-Ppropfcopolymere mit hohem Kautschukgehalt ein.

[0060] In noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das elastomere Substrat wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren und das thermoplastische Superstrat umfasst wiederkehrende Einheiten von einem oder mehreren C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylat-Monomeren und schließt, z. B., acrylische Kern-Hülle-Ppropfcopolymere ein. Die acrylischen Kern-Hülle-Ppropfcopolymeren schließen auch Butadien-modifizierte Acryl-Copolymere ein. Geeignete Acryl-Ppropfcopolymere sind kommerziell erhältlich von Rohm & Haas Company unter der Handelsbezeichnung PARALOID und sie schließen die Qualitäten KM 334 und KM 355 ein, sowie von Elf Atochem als Qualität Durastrength **200**.

[0061] Die Phosphorylverbindung umfasst mindestens eine Verbindung der Formel V:



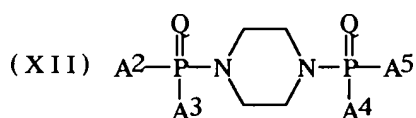
worin Q Sauerstoff ist und R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- rest oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest sind, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest, wobei mindestens eines von R², R³ und R⁴ ein Aminrest ist.

[0062] Besonders bevorzugt in Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, vorzugsweise von mindestens 10°C und am bevorzugtesten von mindestens 20°C, der Formel V, worin R² ein Aminrest ist und R³ und R⁴ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- rest oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest sind, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest. Beispiele solcher Phos-

phoramide sind in der anhängigen Anmeldung Serial Nr. 09/144,687 offenbart.

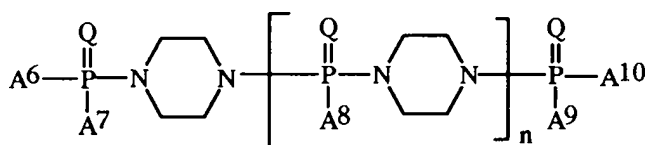
[0063] Wird ein Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C als eine Phosphorquelle in Harzzusammensetzungen benutzt, dann hatten Testproben, die aus den Zusammensetzungen hergestellt waren, unerwarteterweise eine höhere Wärmeverformungs-Temperatur, verglichen mit Testproben aus Zusammensetzungen, die ein Triarylorganophosphat enthielten. Obwohl die Erfindung nicht vom Mechanismus abhängt, wird angenommen, dass die Auswahl jedes R²-, R³- und R⁴-Restes, der zu einer eingeschränkten Rotation der Bindungen führt, die mit dem Phosphor verbunden sind, einen erhöhten Glasübergangspunkt im Vergleich mit ähnlichen Phosphoramiden ergibt, deren Reste einen geringeren Einschränkungsgang aufweisen. Reste mit massigen Substituenten, wie, z. B., Aryloxyresten, die mindestens eine Halogen- oder vorzugsweise mindestens eine Alkyl-Substitution enthalten, führen zu Phosphoramiden mit einem höheren Glasübergangspunkt als ähnliche Phosphoramide ohne die Substitution des Aryloxyrestes. Gleichweise können Reste, bei denen mindestens zwei der R²-, R³- und R⁴-Reste miteinander verbunden sind, wie ein Neopentylrest für die Kombination der R³- und R⁴-Reste, zu erwünschten Phosphoramiden mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C führen.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit einer Glasübergangs-Temperatur von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel XII:



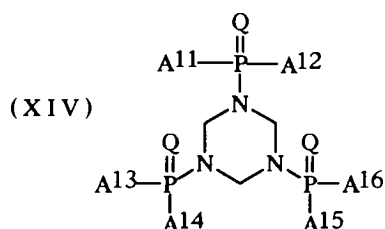
worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A²⁻⁵ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthioest oder ein Aryloxy- oder Arylthioest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält, oder eine Mischung davon oder ein Aminrest. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jedes Q Sauerstoff und jedes von A²⁻⁵ in Formel XII ist eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung oder jedes von A²⁻⁵ ist eine 2,4,6-Trimethylphenoxy-Gruppierung. Diese Phosphoramide sind Phosphoramide vom Piperazintyp. In der obigen Formel, in der jedes Q Sauerstoff und jedes A eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung ist, beträgt die Glasübergangs-Temperatur des entsprechenden Phosphoramids 62°C und der Schmelzpunkt 192°C. Ist in der obigen Formel jedes Q Sauerstoff und jedes A ist Phenoxy, dann beträgt die Glasübergangs-Temperatur des entsprechenden Phosphoramids 0°C und der Schmelzpunkt 188°C. Es war unerwartet, dass die Glasübergangs-Temperatur für das Phosphoramid der Formel XII, worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes A eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung, so hoch sein würde (d. h., 62°C), verglichen mit dem entsprechenden Phosphoramid der Formel XII, worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes A eine Phenoxy-Gruppierung ist (d. h., 0°C), insbesondere, da die Schmelzpunkte der beiden Phosphoramide sich nur um 4°C unterscheiden. Zum Vergleich beträgt die Glasübergangs-Temperatur von Tetraphenylresorcindiphosphat -38°C. Es ist auch möglich, Phosphoramide mit mittleren Glasübergangs-Temperaturen herzustellen, indem man eine Mischung verschiedener substituierter und unsubstituierter Arylgruppierungen innerhalb des Phosphoramids benutzt.

[0065] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit einer Glasübergangs-Temperatur von mindestens etwa 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel XIII:

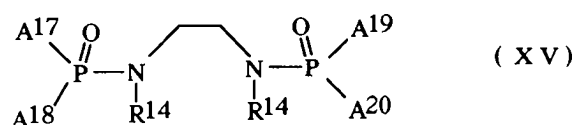


worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A⁶⁻¹⁰ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy oder Arylthioest oder ein Aryloxy- oder Arylthioest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest und n von 0 bis etwa 5 ist. In einer bevorzugteren Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff und jede A⁶⁻¹⁰-Gruppierung ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy und n ist von 0 bis etwa 5.

[0066] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit einer Glasübergangs-Temperatur von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel XIV:

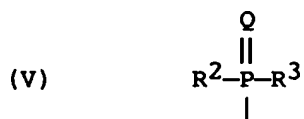


worin jedes Q unabhängig Sauerstoff ist und jedes von A¹¹⁻¹⁶ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution oder eine Mischung davon enthält, oder ein Aminrest ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff und jede A¹¹⁻¹⁶-Gruppierung ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy. [0067] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit einer Glasübergangs-Temperatur von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel XV:



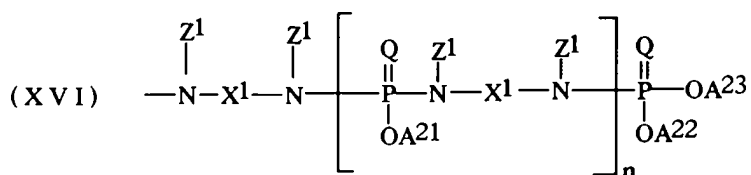
worin jedes Q Sauerstoff ist, jedes von A¹⁷⁻²⁰ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution oder eine Mischung davon enthält, oder ein Aminrest ist, und jedes R¹⁴ ein Alkylrest ist oder beide R¹⁴-Reste zusammen ein Alkyliden- oder Alkyl-substituierter Alkylidenrest sind. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff, beide R¹⁴-Reste zusammen sind ein unsubstituierter (CH₂)_m-Alkylidenrest, worin m 2 bis 10 ist, und jede A¹⁷⁻²⁰-Gruppierung ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy. In einer bevorzugteren Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff, jedes R¹⁴ ist Methyl und jedes A¹⁷⁻²⁰-Gruppierung ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy.

[0068] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel V:



R⁴

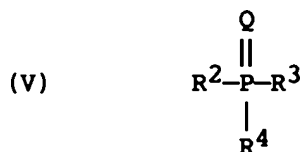
worin Q Sauerstoff ist und R² die Formel XVI hat:



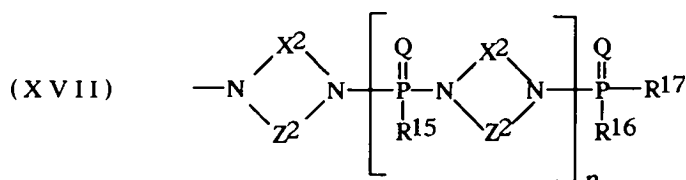
worin jedes Q unabhängig Sauerstoff ist, jedes von A²¹⁻²³ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogensubstitution enthält oder eine Mischung davon oder ein Aminrest ist, jedes Z¹ ein Alkylrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, jedes X¹ ein Alkylidenrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogensubstitution enthält oder eine Mischung davon, n von 0 bis etwa 5 ist und R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkyl- Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff, jede A²¹⁻²³-Gruppierung ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy, jedes Z¹ ist Methyl oder Benzyl, jedes X¹ ist ein Alkylidenrest, der 2 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, n ist 0 bis etwa 5 und R³ und R⁴ sind jeweils unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy.

[0069] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst das Phosphoramid ein Phosphoramid mit ei-

nem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel V:

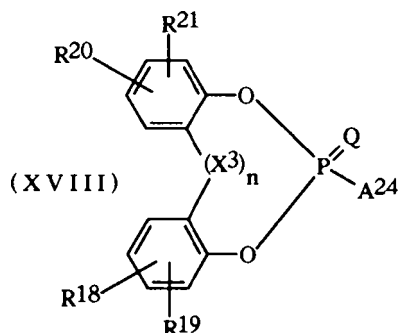


worin Q Sauerstoff ist und R² die Formel XVII hat:



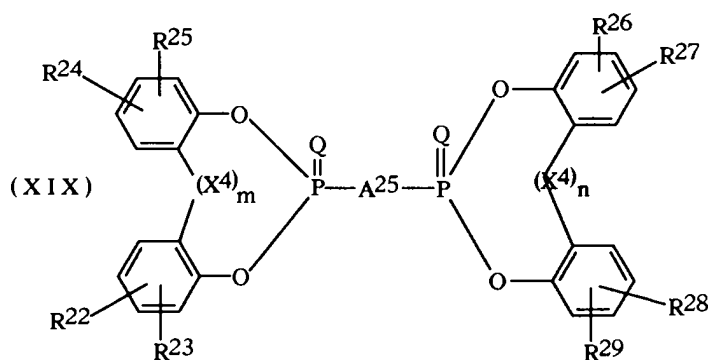
worin jedes Q Sauerstoff ist, jedes X² ein Alkyliden- oder Alkyl-substituierter Alkylidenrest, Arylrest oder Alkarylrest ist, jedes Z² ein Alkyliden- oder Alkyl-substituierter Alkylidenrest ist, jedes von R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthioest oder ein Aryloxy- oder Arylthioest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest ist; n von 0 bis etwa 5 ist; R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthioest oder ein Aryloxy- oder Arylthioest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder ein Aminrest ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff, jedes X² ist ein Alkyliden- oder Alkyl-substituierter Alkylidenrest, jedes Z² ist ein Alkyliden- oder Alkyl-substituierter Alkylidenrest, jedes von R³, R⁴, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy und n ist von 0 bis 6. In einer bevorzugteren Ausführungsform ist jedes Q Sauerstoff, jedes X² und Z² ist unabhängig ein unsubstituierter Alkylidenrest der Formel (CH₂)_m, worin m 2 bis 10 ist, jedes von R³, R⁴, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ ist unabhängig Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy und n ist von 0 bis etwa 5. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Phosphoramid von Piperazin abgeleitet (d. h., X² und Z² sind jeweils -CH₂-CH₂-).

[0070] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das Phosphoramid ein cyclisches Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C, der Formel XVIII:

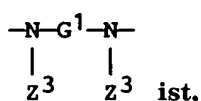


worin jedes R¹⁸⁻²¹ unabhängig ein Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, X³ ein Alkylidenrest ist, Q Sauerstoff oder Schwefel ist und A²⁴ eine von einem primären oder sekundären Amin abgeleitete Gruppe ist, die gleiche oder verschiedene Reste aufweisen kann, die aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder Alkaryl sein können, oder A²⁴ eine von einem heterocyclischen Amin abgeleitete Gruppe ist oder A²⁴ eine Hydrazin-Verbindung ist. Vorzugsweise ist Q Sauerstoff. Es ist zu bemerken, dass, wenn n 0 ist, die beiden Arylringe an der Stelle (d. h., wo X³ fehlt) durch eine einzige Bindung in den Positionen ortho,ortho' zu den Phosphoryl-Bindungen miteinander verbunden sind.

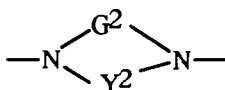
[0071] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst das Phosphoramid ein Bis(cyclisches)phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten von mindestens 20°C, der Formel XIX:



worin jedes Q Sauerstoff ist, jedes von R²²⁻²⁹ unabhängig ein Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, X⁴ ein Alkylidenrest ist, m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind und A²⁵



worin G¹ Schwefel, ein Alkylidenrest, Alkyl-substituierter Alkylidenrest, Arylrest oder Alkarylrest ist und jedes Z³ unabhängig ein Alkylrest, ein Arylrest oder ein Alkarylrest ist, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon, oder worin A²⁵



ist, worin G² Alkyliden, Aryl oder Alkaryl ist und Y² Alkyliden oder Alkyl-substituiertes Alkyliden ist. Bevorzugte Phosphoramide sind solche, worin Q Sauerstoff ist, A²⁵ ein Rest von Piperazin ist und das Phosphoramid eine Symmetrieebene durch A²⁵ aufweist. Sehr bevorzugte Phosphoramide schließen solche ein, worin Q Sauerstoff ist, A²⁵ ein Rest von Piperazin ist, das Phosphoramid eine Symmetrieebene durch A²⁵ aufweist, mindestens ein R-Substituent an jedem Arylring ein Methyl benachbart dem Sauerstoff Substituenten ist, n und m jeweils 1 sind und X⁴ CHR³⁰ ist, worin R³⁰ ein Wasserstoff oder ein Alkylrest von etwa 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist. Es ist zu bemerken, dass wenn eines oder beide von m oder n 0 ist, die beiden Arylringe an der Stelle (d. h., wo X⁴ abwesend ist) durch eine einzelne Bindung in den Positionen ortho,ortho' zu den Phosphoryl-Bindungen miteinander verbunden sind.

[0072] Es ist zu bemerken, dass in der vorliegenden Beschreibung die Begriffe "Radikal" und "Rest" austauschbar benutzt werden und beide eine organische Gruppierung bezeichnen. So bezeichnen, z. B., Alkylradikal und Alkylrest beide eine Alkyl-Gruppierung. Der in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff "Alkyl" bezeichnet sowohl normale Alkyl-, verzweigte Alkyl-, Aralkyl- und Cycloalkylreste. Normale und verzweigte Alkylreste sind vorzugsweise solche, die von 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, und sie schließen als veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl und Hexyl ein. Cycloalkylreste sind vorzugsweise solche, die von 3 bis etwa 12 Ring-Kohlenstoffatome enthalten. Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele von Cycloalkylresten schließen Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl ein. Bevorzugte Aralkylreste sind solche, die von 7 bis etwa 14 Kohlenstoffatome enthalten, diese schließen Benzyl, Phenylbutyl, Phenylpropyl und Phenylethyl ein, sind darauf aber nicht beschränkt. In den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung benutzte Arylreste sind vorzugsweise solche, die 6 bis 12 Ring-Kohlenstoffatome enthalten. Einige veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele von Arylresten schließen Phenyl, Biphenyl, Naphthyl ein. Die in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung benutzten bevorzugten Halogenreste sind Chlor und Brom.

[0073] Phosphoramide brauchbarer Molekularstruktur werden vorzugsweise hergestellt durch die Umsetzung eines entsprechenden Amins, wie, z. B., Piperazin oder N,N'-Dimethylethylendiamin, mit Diarylchlorphosphat der Formel (Aryl-O)₂POCl in Gegenwart eines tertiären Amins. Dieses Herstellungsverfahren ist in Talley, J. Chem. Eng. Data, 33, 221-222 (1988) beschrieben und führt zu spezifischen Phosphoramid-Verbindungen ohne wiederkehrende Einheiten. Alternativ können Phosphoramide hergestellt werden durch die Umsetzung des entsprechenden Amins mit mit P(O)Cl₃ in Gegenwart eines tertiären Amins, wobei die erwünschte Hydroxyl- oder Thiohydroxyl-haltige Verbindung gleichzeitig oder nach der Zugabe des Amins hinzugegeben wird. Die Zugabe eines Diamins oder Triamins zu P(O)Cl₃ bei gleichzeitiger oder nachfolgender Zugabe der Hydroxyl- oder Thiohydroxyl-haltigen Verbindung führt angemessenermaßen zu wiederkehrenden Einheiten von Phosphoramid, häufig von 1 bis etwa 5 Phosphoramid-Bindungen pro Verbindung. In ähnlicher Weise führt die Zugabe eines Diamins oder Triamins zu einem monosubstituierten Phosphoryl- oder Thiophosphoryldichlorid

bei gleichzeitiger oder nachfolgender Zugabe Hydroxyl- oder Thiohydroxyl-haltiger Verbindung angenommenenmaßen auch zu wiederkehrenden Einheiten von Phosphoramid. $P(S)Cl_3$ kann anstelle von $P(O)Cl_3$ bei den obigen Herstellungen eingesetzt werden, um geeignete Phosphoramide zu ergeben.

[0074] Die Harzzusammensetzungen dieser Erfindung können eine (unten definierte) entflammungshemmende Menge und/oder die Verarbeitbarkeit fördernde Menge mindestens einer Phosphorylverbindung, z. B. eines Phosphatesters, eines Phosphoramids oder eine Mischung von zwei oder mehr Phosphatestern oder zwei oder mehr Phosphoramiden oder eines Phosphoramids und mindestens eines nicht polymeren oder polymeren Phosphorzusatzes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Phosphatestern und Thiophosphatestern, enthalten. Bevorzugte Phosphorzusätze sind nicht polymere organische Phosphatester, die, z. B., Alkylphosphatester, gemischte Alkyl-Aryl-Phosphatester und Arylphosphatester einschließen, die Phosphatester auf Resorcinbasis, Phosphatester auf Bisphenolbasis, die im Stande der Technik bekannt sind, einschließen, darauf aber nicht beschränkt sind. Die Harzzusammensetzungen enthalten vorzugsweise im Wesentlichen eine einzelne Phosphorylverbindung und am bevorzugtesten ein einzelnes Phosphoramid.

[0075] Die Entflammungshemmung wird vorzugsweise gemäß dem Underwriter Laboratory UL-94-Protokoll (ASTM-Prozedur D3801) gemessen. Bei diesem Test ist die erwünschte V-0-Beurteilung Polymeren gegeben, deren Proben nicht für mehr als 10 Sekunden nach Anlegen einer Testflamme mit flammender Verbrennung brennen, und Proben, die nicht für eine Dauer von mehr als 50 Sekunden bei zwei Flammenanwendungen auf jede von 5 Proben mit flammender Verbrennung brennen, d. h., die totale "Flammenaus-Zeit" (FOT) der genannten Proben ist nicht größer als 50 Sekunden. Eine entflammungshemmende Menge ist eine Menge, die wirksam ist, der Zusammensetzung mindestens eine V-2-Beurteilung, vorzugsweise mindestens eine V-1-Beurteilung und am bevorzugtesten eine V-0-Beurteilung nach dem Testen im UL-94-Protokoll zu geben, wenn an einer Testprobe von 0,03 mal 0,125 inch (1 inch = 25,4 mm) Dicke mal 0,5 inch mal 0,5 inch, vorzugsweise 0,125 inch Dicke mal 0,5 inch mal 5 inch, bevorzugter 0,06 Dicke mal 0,5 inch mal 5 inch und am bevorzugtesten 0,03 inch Dicke mal 0,5 inch mal 5 inch Abmessungen gemessen wird. Die verbesserte Verarbeitbarkeit kann, z. B., als eine Verringerung des Extruder-Drehmomentes während des Vermengens, verringerter Druck beim Spritzgießen, verringerte Viskosität und/oder verringerte Zykluszeit bestimmt werden.

[0076] Meistens umfassen die Zusammensetzungen der Erfindung etwa 55-95 Gew.-% Polyestercarbonat-Anteil und etwa 5-45% Anlagerungs-Polymer, bezogen auf die gesamten Harzbestandteile. Es sollte jedoch klar sein, dass der Anteil des Polyestercarbonats auch irgendwelches zusätzliche Homopolycarbonat, Polyarylat oder eine Mischung davon einschließt, sofern vorhanden. Die Phosphorylverbindung ist typischerweise im Bereich von etwa 0,1 bis 5 Teile Phosphor auf 100 Teile harzartige Materialien (phr) vorhanden, wobei sich alle Prozentangaben auf das Gewicht beziehen. Bevorzugter ist die Phosphorylverbindung in einer entflammungshemmenden Menge, typischerweise im Bereich von etwa 0,25 bis 2,5 Gewichtsteile Phosphor auf 100 Teile harzartiger Materialien vorhanden. Die Gesamtmenge der Phosphorylverbindung liegt meistens im Bereich von etwa 1-50 phr, vorzugsweise etwa 5-35 phr.

[0077] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in den Zusammensetzungen auch halogenhaltige Entflammungshemmer oder andere halogenhaltige Materialien vorhanden sein. In vielen Harzzusammensetzungen ergibt die Kombination eines halogenhaltigen Entflammungshemmers und einer Phosphorylverbindung, insbesondere eines Phosphoramids mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C, sowohl geeignete entflammungshemmende Eigenschaften als auch unerwartet verbesserte Hochtemperatur-Eigenschaften (wie, z. B., durch HDT oder Tg einer Harzphase gemessen). Veranschaulichende, nicht einschränkende Beispiele halogenhaltiger Entflammungshemmer oder halogenhaltiger Materialien schließen bromierte Entflammungshemmer und Phosphoramide, die halogenierte aromatische Substituenten enthalten, ein. Aufgrund von Umweltvorschriften können chlorfreie und bromfreie Zusammensetzungen für gewisse Anwendungen bevorzugt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform schließt daher die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen ein, die im Wesentlichen frei von Chlor und Brom sind. In diesem Zusammenhang bedeutet im Wesentlichen frei, dass keine Chlor- oder Brom-haltigen Materialien zu den Zusammensetzungen bei ihrer Formulierung hinzugegeben wurden. In einer anderen ihrer Ausführungsformen schließt die vorliegende Erfindung Gegenstände ein, die aus solchen chlorfreien oder bromfreien Zusammensetzungen erhalten wurden.

[0078] Die Zusammensetzungen der Erfindung können auch andere konventionelle Zusätze enthalten, die Stabilisatoren, Inhibitoren, Weichmacher, Füllstoffe, Entformungsmittel und Antitropfmittel einschließen. Die Letzteren werden durch Tetrafluorethylen-Polymere oder -Copolymere veranschaulicht, die Mischungen mit anderen solchen Polymeren, wie Polystyrol-co-Acrylnitril, einschließen.

[0079] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung sind charakterisiert durch hervorragende Hochtemperatur-Eigenschaften, wie durch Tg-Werte demonstriert, die oberhalb denen vergleichbarer Mischungen liegen, die nicht die strukturellen Ester-Einheiten der Formel II enthalten. Sie haben auch häufig vorteilhafte hohe Wärmeverformungs-Temperaturen.

[0080] Bevorzugte Zusammensetzungen der Erfindung enthalten ein Phosphoramid mit einem Tg von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 10°C und am bevorzugtesten mindestens 20°C. Solche Zusammensetzungen zeigen verbesserte Hochtemperatur-Eigenschaften. Dies wird durch die Tatsache gezeigt, dass die

Abnahme in der Tg, die sich als ein Ergebnis des Einbeziehens eines solchen Phosphoramids in die Zusammensetzung ergibt, beträchtlich geringer ist als die entsprechende Abnahme in Mischungen, die, z. B., Phosphatester, wie Bis(diarylphosphate) von aromatischen Dihydroxylverbindungen enthalten. Dies wird deutlich, wenn ein Phosphoramid mit dem organischen Phosphatester in Mengen verglichen wird, die geeignet sind, verbesserte Entflammungshemmungen zu ergeben, wenn sie, z. B., bei der UL-94-Testprozedur gemessen werden. Im Falle von phasengetrenten Mischungen, wie Polycarbonat-ABS-Mischungen, wird die Abnahme in der Tg in der Polycarbonatphase festgestellt.

[0081] Die Erfahrung hat gezeigt, dass die entflammungshemmenden Eigenschaften einer Verbindung auf Phosphoryl-Grundlage als ein Zusatz in einer Harzzusammensetzung allgemein proportional der Menge des Phosphors in der Zusammensetzung statt der Menge der Verbindung selbst sind. Gleiche Gewichtsmengen von zwei Zusätzen mit unterschiedlichen Molekulargewichten, aber den gleichen entflammungshemmenden Eigenschaften, können daher unterschiedliche UL-94-Resultate erzeugen, doch erzeugen Mengen von zwei Zusätzen, die den gleichen Anteil Phosphor zu der Harzzusammensetzung beitragen, die gleichen UL-94-Resultate. Andererseits hängen andere physikalische Eigenschaften, wie Hochtemperatur-Beständigkeit, von der Menge der Verbindung selbst ab und sind relativ unabhängig von dem Phosphoranteil darin. Auf diesem Grunde mag die Abhängigkeit der Entflammungshemmung und Hochtemperatur-Beständigkeit von Zusammensetzungen, die zwei Phosphorverbindungen enthalten, nicht dem gleichen Muster folgen.

[0082] Es wurde jedoch hinsichtlich der bevorzugten Phosphoramide, die gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, gezeigt, dass ihre hervorragenden Eigenschaften der Entflammungshemmung und Hochtemperatur-Beständigkeit konsistent sind. Anteile von Resorcin-bis(di-2,6-xylylphosphat), die wirksam sind, gewissen Harzzusammensetzungen eine geeignete Flammenaus-Zeit zu verleihen, sind, z. B., ähnlich denen, die durch ein typisches Bis(2,6-xylyl)phosphoramid bei einem im Wesentlichen äquivalenten Phosphorniveau erzeugt werden, doch hat das Bisphosphoramid eine beträchtlich geringere Neigung, die Wärmeverformungs-Temperatur (HDT) zu senken, trotz der leicht größeren Menge des Massenzusatzes.

[0083] Es sollte klar sein, dass die vorliegende Erfindung auch Verfahren zur Erhöhung der Wärmeverformungs-Temperatur von entflammungshemmenden Zusammensetzungen schafft, die eine Menge mindestens einer Phosphorylverbindung enthalten, die der Zusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von mindestens V-2, vorzugsweise mindestens V-1, am bevorzugtesten V-0 im UL-94-Protokoll verleiht, worin das Verfahren das Kombinieren mindestens eines Polyestercarbonats, umfassend Struktureinheiten der Formeln I und II, mindestens eines Anlagerungspolymers und mindestens einer Phosphorylverbindung der Formel V umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform schafft die Erfindung auch Verfahren zum Erhöhen der Wärmeverformungs-Temperatur chlorfreier und bromfreier entflammungshemmender Zusammensetzungen, wie im vorigen Satz beschrieben. Das Verfahren kann zum Erhöhen der Wärmeverformungs-Temperatur von Zusammensetzungen benutzt werden, die im Wesentlichen eine einzelne Phosphorylverbindung oder eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Arten von Phosphorylverbindungen enthalten. Zusammensetzungen, die im Wesentlichen eine einzelne Phosphorylverbindung enthalten, sind häufig bevorzugt. Die bevorzugte Phosphorylverbindung ist in den meisten Fällen N,N'-Bis[di-(2,6-xylyl)phosphoryl]piperazin, im Folgenden "XPP" genannt, wobei XPP häufig wegen seiner verbesserten Hochtemperatur-Eigenschaften besonders bevorzugt ist. Es sollte auch klar sein, dass die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen einschließt, die durch die Verfahren hergestellt wurden, ebenso wie aus den Zusammensetzungen hergestellte Gegenstände.

[0084] Herstellungsverfahren für die Zusammensetzungen der Endung sind typischerweise solche, die für Harzmischungen benutzt werden. Sie können solche Stufen einschließen, wie Trockenvermischen, gefolgt vom Schmelzverarbeiten, wobei die letztgenannte Operation häufig unter kontinuierlichen Bedingungen, wie Strangpressen, ausgeführt wird. Nach dem Schmelzverarbeiten werden die Zusammensetzungen durch konventionelle Mittel, wie Spritzguss, zu Testproben verarbeitet.

[0085] Die Zugabe mindestens einer Phosphorylverbindung oder einer Mischung mindestens einer Phosphorylverbindung und mindestens eines Phosphorzusatzes zu den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung kann durch Vermischen aller Mischungs-Komponenten vor dem Schmelzverarbeiten erfolgen. Alternativ kann irgendeine oder eine Kombination irgendwelcher der phosphorhaltigen Materialien, insbesondere eine Phosphoramids oder eines Phosphorzusatzes, mit mindestens einer Harzmischungs-Komponente, wie eines Konzentrates, in einer vorherigen Verarbeitungsstufe kombiniert werden. Solche Konzentrate werden häufig durch Schmelzverarbeiten hergestellt. Das Konzentrat kann dann mit den übrigen Mischungs-Komponenten kombiniert werden.

[0086] Die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung schließen einfache Mischungen ein, die mindestens ein Polyestercarbonat mit Struktur-Einheiten der Formel I und II, mindestens ein Anlagerungspolymer und mindestens eine Phosphorylverbindung der Formel V umfassen sowie auch Zusammensetzungen, bei denen eines oder mehrere der genannten Materialien eine chemische Umsetzung erlebt hat, entweder selbst oder in Kombination mit einer anderen Mischungs-Komponente. Werden Anteile angegeben, dann beziehen sich diese auf die ursprünglich eingebrachten Materialien statt auf solche, die nach einer solchen Umsetzung verblieben sind.

[0087] In einer anderen ihrer Ausführungsformen umfasst die vorliegende Erfindung Gegenstände, die aus den vorliegend offenbarten Zusammensetzungen hergestellt sind. Solche Gegenstände können durch irgendein geeignetes Mittel des Standes der Technik hergestellt werden. Typische Mittel schließen Spritzgießen, Thermoformen, Blasformen und Kalandrieren ein, doch sind sie darauf nicht beschränkt. Besonders bevorzugte Gegenstände schließen indirekt oder direkt gewickelte Ablenkungsjoche für alle Kathodenstrahlröhren-Anwendungen ein, einschließlich Fernsehen und Computer-Monitore, Schlitzablenkungsjoche, Formspulenablenkungsjoche, Fernseh-Rückplatten, Dockstationen, Podeste, Halteringe bzw. Einfassungen, Paletten, elektronische Ausrüstung, wie Schalter, Schaltergehäuse, Stecker, Steckergehäuse, elektrische Verbindungssteile, Verbindungsgeräte, Sockel, Gehäuse für elektronische Ausrüstung, wie Fernsehgehäuse, Computergehäuse, einschließlich Desktop-Computer, tragbare Computer, Laptop-Computer, Palmheld-Computer, Monitorgehäuse, Druckergehäuse, Tastaturen, Faxgeräte-Gehäuse, Kopiergehäuse, Telefongehäuse, mobile Telefongehäuse, Radiosender- und/oder Empfänger-Gehäuse, Lampen- und Beleuchtungs-Befestigungen, Batterie-Ladegeräte, Batteriegehäuse, Antennengehäuse, Transformatoren, Modems, Kartuschen, Network-Interfacegeräte, Schaltungs-Unterbrecher, Messgeräte-Gehäuse, Platten für Nass- und Trocken-Haushaltsgeräte, wie Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Kühlgeräte, Heiz- und Ventilations-Hüllen, Ventilatoren, Airkonditions-Gehäuse, Hüllen und Sitze für Innen- und Außen-Anwendung, wie Transport, einschließlich Zügen, Untergrundbahnen, Bussen, elektrische Automobil-Komponenten.

[0088] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Alle Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. HDT-Werte wurden bei 1820 kPa (264 psi) gemäß ASTM-Prozedur D648 bestimmt. Izod-Schlagzähigkeitswerte an gekerbten Proben wurden gemäß ASTM-Prozedur D256 bestimmt. Dehnung (%) nach dem Aussetzen gegenüber Lösungsmittel (ESCR) wurde an Zugstäben vom Typ I bestimmt, die in einer Zugvorrichtung bei 1% Dehnung und Aussetzen gegenüber 88 : 12 (Vol/Vol) Hexan/Ethylacetat für 5 Minuten bei Umgebungs-Temperatur montiert waren.

VERGLEICHBSBEISPIELE 1-2

[0089] Eine Mischung von 70 Gew.-% Bisphenol A-Homopolycarbonat, 9 Gew.-% eines kommerziell erhältlichen Pfropf-ABS-Copolymers mit hohem Kautschukanteil, 8,5 Gew.-% eines kommerziell erhältlichen SAN-Copolymers und einer entflammungshemmenden Menge von RDP (Resorcin-bis(diphenylphosphat)) (11,6 phr, entsprechend 1,24 phr Phosphor) wurde hergestellt durch Vermengen in einem Henschel-Mischer, gefolgt vom Strangpressen auf einem Doppelschnecken-Extruder, und wurde zu Testproben verarbeitet. Eine Kontroll-Mischung (Beispiel 2), die ebenfalls Homopolycarbonat-ABS-SAN enthielt, aber kein entflammungshemmendes Mittel, wurde unter identischen Bedingungen hergestellt. Die Vergleichs-Mischung hatte etwas andere Anteile des Polymers als das Produkt von Beispiel 1, doch ist dies für Vergleichszwecke unbedeutend, da sie nur als Grundlinie für die Tg der Polycarbonatphase diente. Jede Mischung enthielt auch konventionelle Zusätze, einschließlich 0,5 Teile einer Polytetrafluorethylen-Dispersion in Styrol-Acrylnitril-Copolymer als ein Antitropfmittel, die bei der Bestimmung der Anteile nicht in Betracht gezogen wurden. Die Izod-Schlagzähigkeit, gekerbt (NI) und die Prozent Dehnung nach dem Aussetzen gegenüber Lösungsmittel (ESCR) wurden für die Testproben von Beispiel 1 bestimmt. Die Tg der Polycarbonatphase für Testproben jedes Beispiels wurde bestimmt. Der Vergleich von Beispiel 1 mit Kontrollbeispiel 2 zeigt, dass ein sehr deutlicher Verlust im Polycarbonat-Tg durch Zugabe der erforderlichen Menge von RDP auftritt.

TABELLE 1

TABELLE 1

Komponente	1	2
Polycarbonat, Gew.-%	70	73,6
RDP, phr	11,5	0
Polycarbonatphase Tg (°C)	104	148
ESCR (% Dehnung)	56	
NI (ft-lbs/in)	8	

BEISPIELE 3-12

[0090] Beispiele 3-12 wurden in einer ähnlichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Diese Beispiele enthielten jeweils ein Polyestercarbonat (PCE) von Bisphenol A-Isophthal/ Terephthalsäuren und enthielten etwa 60 Gew.-% Ester-Einheiten und etwa 40 Gew.-% Carbonat-Einheiten. Das Polyestercarbonat wurde mit verschiedenen Mengen von BPA-Homopolycarbonat (PC) kombiniert, um verschiedene Gewichtsverhältnisse der Ester/ Carbonat-Einheiten zu ergeben. Mischungen von Polyestercarbonat mit oder ohne Homopolycarbonat

wurden hergestellt, enthaltend 9 Gew.-% eines kommerziell erhältlichen Ppropf-ABS-Copolymers mit hohem Kautschukanteil, 8,5 Gew.-% eines kommerziell erhältlichen SAN-Copolymers und eine entflammungshemmende Menge von entweder RDP (11,5 phr, entsprechend 1,24 phr Phosphor) oder XPP (13,5 phr, entsprechend 1,26 phr Phosphor). Jede Mischung enthielt auch konventionelle Zusätze, einschließlich 0,5 Teile einer Polytetrafluorethylen-Dispersion in Styrol-Acrylnitril-Copolymer als ein Antitropfmittel, die bei der Bestimmung der Anteile nicht berücksichtigt wurden. Die Izod-Schlagzähigkeit, gekerbt (NI) und die Zugdehnung nach dem Aussetzen gegenüber Leisungsmittel (ESCR) wurden für die Testproben von Beispiel 1 bestimmt. Die Tg der Polycarbonatphase für die Testproben jedes Beispiels wurden bestimmt. Die resultate sind in Tabelle II gezeigt. Alle Ester/Carbonat (es/ca)-Verhältnisse sind in Gew.-% angegeben.

TABELLE 2

TABELLE 2

%	3*	4*	5*	6*	7	8	9	10	11	12
	60/40 es/ca	30/70 es/ca	20/80 es/ca	10/90 es/ca	60/40 es/ca	50/50 es/ca	40/60 es/ca	30/70 es/ca	20/80 es/ca	10/90 es/ca
PCE	70	35	23,31	11,69	67,84	56,53	45,23	33,92	22,61	11,31
PC	0	35	46,69	58,31	0	11,31	22,61	33,92	45,23	56,53
RDP	11,5	11,5	11,5	11,5	0	0	0	0	0	0
XPP	0	0	0	0	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tg (°C)	127	115	117	115	150	147	143	139	139	137
HDT(°C)	85	81	81	81	101	102	102	102	100	98
ESCR	14	100	163	150	18	22	27	67	72	119
(%Deh- nung)										
NI (ft-lb/in)	6	12,4	12,1	11,8	3,9	5,5	10,6	13,9	13,5	12,5

* Vergleichsbeispiele

[0091] Der Vergleich der Beispiele 3 bis 6 (Tabelle 2) mit Beispiel 1 (Tabelle 1) zeigt, dass der Einsatz verschiedener Mengen von Polycarbonat-Copolymeren (unterschiedliche Ester/ Carbonat-Verhältnisse) zu einer Zunahme der Tg der Polycarbonatphase von 11 auf 23°C führt. Kombinationen dieser PCE-Copolymeren mit weniger weich machendem Phosphoramid (XPP) (Beispiele 7 bis 12, Tabelle 2) führen zu Zusammensetzungen mit einer Erhöhung der Tg der Polycarbonatphase von 33 auf 46°C.

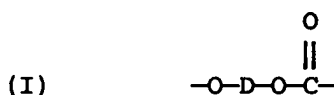
[0092] Die Daten zeigen auch, dass der Einsatz von PCE-Copolymeren eine positive Wirkung auf die Schlagigenschaften der resultierenden Mischung hat. Die Izod-Schlagzähigkeit, gekerbt bei Raumtemperatur nimmt signifikant von 6 ft-lb/in auf 12 ft-lb/in für Formulierungen zu, die RDP (Beispiele 3-6) enthalten, und von 4 ft-lb/in auf 14 ft-lb/in für die Formulierungen, die XPP enthalten (Beispiele 7-12).

[0093] Ein ähnliche Wirkung wird auch für die Prozent Zugdehnung nach dem Aussetzen gegenüber Lösungsmittel (ESCR) beobachtet. Anfänglich zeigen Beispiele 3, 7, 8 und 9 in Tabelle 2, dass die ESCR-Leistungsfähigkeit von PCE enthaltenden Mischungen (60-40 Gew.% Ester) die Anforderungen für typische Anwendungen (vergleiche Beispiel 1, Tabelle 1) nicht erfüllt. Beispiele 4, 5 und 6 und Beispiele 10, 11 und 12 zeigen jedoch sehr deutlich, dass ein gewisses Gewichtsverhältnis von Ester/Carbonat (30 Gew.-% Ester und weniger) zu entflammungshemmenden Zusammensetzungen mit einer ausgezeichneten Kombination von ESCR, Duktilität und hoher Wärmeleistungsfähigkeit führt.

Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung, umfassend die Folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon:

a) mindestens ein Polycarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:

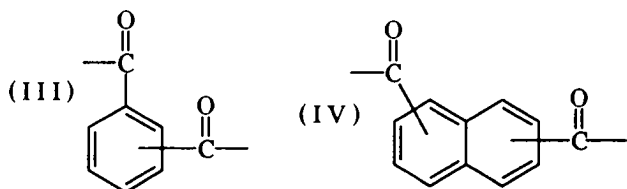


worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

-O-R¹-O-D-

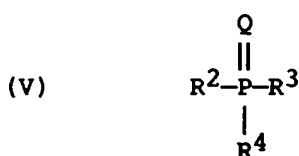
(II)

worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

c) mindestens eine Phosphoramid-Verbindung mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C und der Formel V:



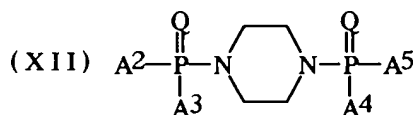
worin Q Sauerstoff ist, R² ein Aminrest ist, und R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon oder ein Aminrest ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin D Einheiten umfasst, die von Bisphenol A abgeleitet sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin D Einheiten umfasst, die von 6,6'-Dihydroxy-3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobiindan abgeleitet sind.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R¹ Einheiten umfasst, die von mindestens einer von Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure abgeleitet sind.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R¹ Einheiten umfasst, die von einer Mischung aus Isophthalsäure und Terephthalsäure abgeleitet sind.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin das Gewichtsverhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure im Bereich von 95 : 5 bis 5 : 95 liegt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Gewichtsverhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure im Bereich von 93 : 7 bis 50 : 50 liegt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Einheiten der Formel I zu den Einheiten der Formel II im Bereich von 10 : 90 bis 90 : 10 liegt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das Gewichtsverhältnis der Einheiten der Formel I zu den Einheiten der Formel II im Bereich von 20 : 80 bis 40 : 60 liegt.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Anlagerungspolymer ein Copolymer einer aromatischen Alkenylverbindung ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin die aromatische Alkenylverbindung Styrol ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin das Anlagerungspolymer mindestens ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin das Anlagerungspolymer eine Kombination von zwei Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, worin eines der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ein ABS-Copolymer ist.

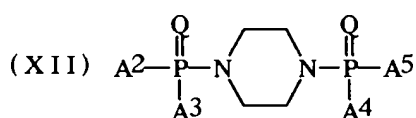
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 65-95 Gew.-% Polyestercarbonat-Anteil und 5-45 Gew.-% Anlagerungspolymer, bezogen auf die gesamten Harzbestandteile.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Phosphoramid-Verbindung ein Phosphoramid der Formel XII ist:



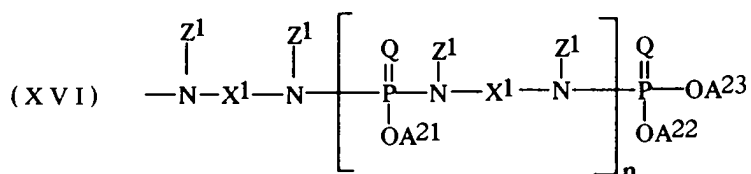
worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A²⁻⁵ eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung oder eine 2,4,6-Trime-thylphenoxy-Gruppierung ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin die Phosphoramid-Verbindung ein Phosphoramid der Formel XII ist:



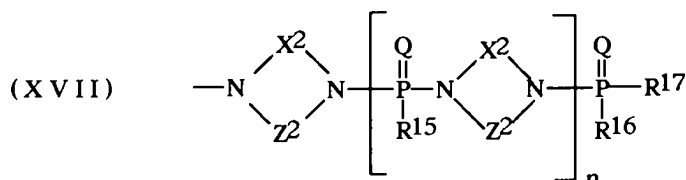
worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A²⁻⁵ eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung ist. 18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das gesamte Phosphoramid einen Glasübergangspunkt von mindestens 0°C hat.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R² die Formel XVI hat:



worin jedes Q unabhängig Sauerstoff oder Schwefel ist,
jedes von A²¹⁻²³ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält oder ein Aminrest ist,
jedes Z¹ ein Alkylrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkylsubstitution ent-
hält,
jedes X¹ ein Alkylidenrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkylsubstitution
enthält,
n von 0 bis 6 ist und
R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält oder ein Aminrest ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R² die Formel XVII hat:



worin jedes Q unabhängig Sauerstoff oder Schwefel ist,
jedes X² Alkyliden, Aryl oder Alkaryl ist,
jedes Z² Alkyliden ist,
jedes von R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig ein Alkyloxyrest, ein Aryloxyrest, ein Aryloxyrest, der mindestens eine
Alkylsubstitution enthält, oder ein Aminrest ist und
n von 0 bis 5 ist und
R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest oder ein Aryloxy- oder Arylthi-

orest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält, oder ein Aminrest ist.

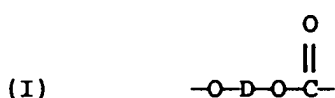
20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin mindestens eine Phosphoramid-Verbindung in einer wirksamen Menge vorhanden ist, um der Harzzusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von V-0, V-1 oder V-2 im Underwriter's Laboratory UL-94-Protokoll zu geben, wenn an einer Testprobe mit Abmessungen von 3,2 mm (0,125 inch) × 12,7 mm (0,5 Inch) × 127 mm (5 Inch) gemessen.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Gesamtmenge des Phosphors auf 100 Teile harzartiger Materialien im Bereich von 0,1-3 Gewichtsteilen liegt.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die im Wesentlichen frei von Chlor und Brom ist.

23. Harzzusammensetzung, umfassend die Folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon:

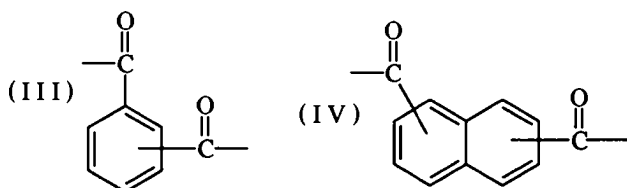
a) mindestens ein Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

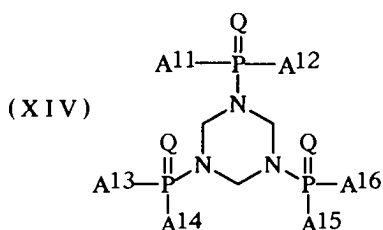


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

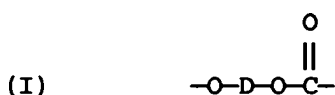
c) mindestens ein Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C und der Formel XIV:



worin jedes Q unabhängig Sauerstoff ist und

jedes von A¹¹⁻¹⁶ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält, oder ein Aminrest ist. 25. Harzzusammensetzung, umfassend die Folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon:

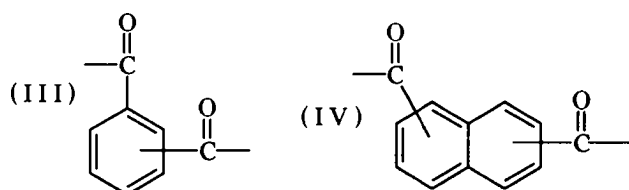
a) mindestens ein Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

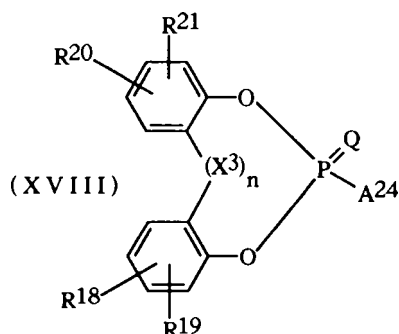


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

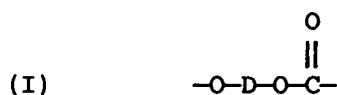
c) mindestens ein cyclisches Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C und der Formel XVIII



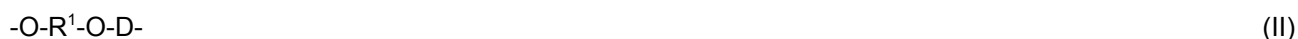
worin jedes Q Sauerstoff oder Schwefel ist, jedes R¹⁸⁻²¹ unabhängig ein Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, X³ ein Alkylidenrest ist, n 0 oder 1 ist und A²⁴ eine von einem primären oder sekundären Amin abgeleitete Gruppe ist, die aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder Alkaryl sein kann, oder A²⁴ eine von einem heterocyclischen Amin abgeleitete Gruppe ist oder A²⁴ eine Hydrazin-Verbindung ist.

24. Harzzusammensetzung, umfassend die Folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon:

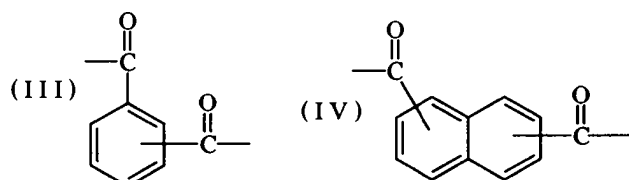
a) mindestens ein Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

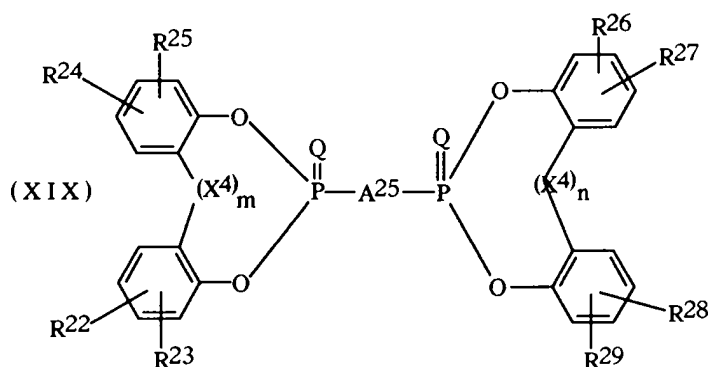


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:

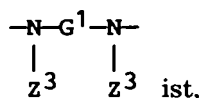


b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

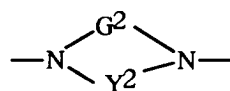
c) mindestens ein cyclisches Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C und der Formel XIX



worin jedes Q Sauerstoff ist, jedes von R^{22-29} unabhängig ein Wasserstoff oder ein Alkylrest ist und A^{25}



worin G^1 Schwefel, ein Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest ist, X^4 ein Alkylidenrest ist, jedes von m und n unabhängig 0 oder 1 ist und jedes Z^3 unabhängig ein Alkylrest oder ein Arylrest ist oder worin A^{25}



ist, worin G^2 Alkyl, Aryl oder Alkaryl ist und Y^2 Alkyl ist.

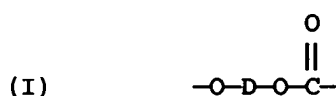
ist, worin G^2 Alkyl, Aryl oder Alkaryl ist und Y^2 Alkyl ist.

25. Gegenstand, hergestellt aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1.

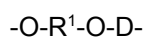
26. Gegenstand nach Anspruch 27, der ein Ablenkjoch für eine Kathodenstrahlröhre, ein Ablenkjoch für einen Fernseher, Ablenkjoch vom Schlitztyp, Formspulen-Ablenkjoch, Fernseher-Rückplatte, Andockstation, Fußgestell, Beobachtungsfenster, Palette, Schalter, Schaltergehäuse, Stecker, Steckergehäuse, elektrisches Verbindungsteil, Verbindungsgerät, Sockel, Fernsehgehäuse, Computergehäuse, Desktop-Computergehäuse, Gehäuse eines tragbaren Computers, Gehäuse eines Laptop-Computers, Gehäuse eines Palmheld-Computers, Monitorgehäuse, Druckergehäuse, Tastatur, Gehäuse einer Faxmaschine, Kopierergehäuse, Telefongehäuse, Gehäuse eines Mobiltelefons, Radiosendergehäuse, Radicempfängergehäuse, Beleuchtungsbefestigung, Gehäuse eines Batterieladegerätes, Batteriegehäuse, elektrische Automobilkomponente, Antennengehäuse, Transformatorgehäuse, Modem, Kartusche, Gehäuse für Netzwerkinterface, Gehäuse für Stromkreisunterbrecher, Gehäuse für Meßgerät, Platte für feuchtes oder trockenes Küchengerät, Geschirrwäscherplatte, Waschmaschinenplatte, Kleidertrocknerplatte, Kühlschrankplatte, Heizungs- oder Ventilations-Umhüllung, Ventilator, Gehäuse für Klimaanlage, Hülle oder Sitze für öffentliche Transportmittel oder Hülle oder Sitze für Züge, Untergrundbahnen oder Busse.

27. Verfahren zum Erhöhen der Hitzeverformungs-Temperatur einer entflammungshemmenden Zusammensetzung, die eine Menge einer Phosphorylverbindung enthält, die wirksam ist, der Zusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von mindestens V-2 im Underwriters Laboratory UL-94-Protokoll zu geben, wenn an einer Testprobe mit Abmessungen von 3,2 mm (0,125 inch) × 12,7 mm (0,5 inch) × 127 mm (5 inch) gemessen wird, wobei das Verfahren das Kombinieren von

a) mindestens einem Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:

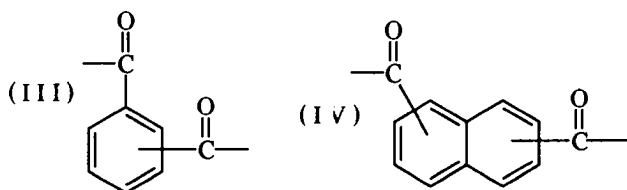


worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:



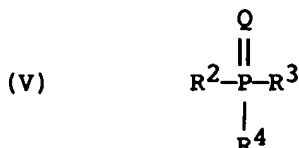
(II)

worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R^1 mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens einem Anlagerungspolymer und

c) mindestens einer Phosphoramid-Verbindung mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 0°C und der Formel V umfasst:



worin Q Sauerstoff ist, R^2 ein Aminrest ist, und R^3 und R^4 jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio- oder ein Aryloxy- oder Arylthio- rest, der mindestens eine Alkyl- oder Halogen-Substitution enthält oder eine Mischung davon oder ein Aminrest ist, umfasst.

28. Verfahren nach Anspruch 29, worin D Einheiten umfasst, die von Bisphenol A abgeleitet sind.

29. Verfahren nach Anspruch 29, worin D Einheiten umfasst, die von 6,6'-Dihydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobiindan abgeleitet sind.

30. Verfahren nach Anspruch 29, worin R^1 Einheiten umfasst, die von mindestens einer von Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure abgeleitet sind.

31. Verfahren nach Anspruch 29, worin R^1 Einheiten umfasst, die von einer Mischung aus Isophthalsäure und Terephthalsäure abgeleitet sind.

32. Verfahren nach Anspruch 33, worin das Gewichtsverhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure im Bereich von 96 : 6 bis 5 : 96 liegt.

33. Verfahren nach Anspruch 34, worin das Gewichtsverhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure im Bereich von 93 : 7 bis 50 : 50 liegt.

34. Verfahren nach Anspruch 29, worin das Gewichtsverhältnis der Einheiten der Formel I zu den Einheiten der Formel II im Bereich von 10 : 90 bis 90 : 10 liegt.

35. Verfahren nach Anspruch 36, worin das Gewichtsverhältnis der Einheiten der Formel I zu den Einheiten der Formel II im Bereich von 20 : 80 bis 40 : 60 liegt.

36. Verfahren nach Anspruch 29, worin das Anlagerungspolymer ein Copolymer einer aromatischen Alkenylverbindung ist.

37. Verfahren nach Anspruch 38, worin die aromatische Alkenylverbindung Styrol ist.

38. Verfahren nach Anspruch 39, worin das Anlagerungspolymer mindestens ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer ist.

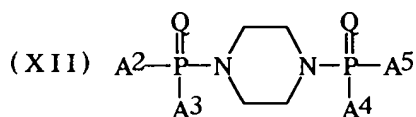
39. Verfahren nach Anspruch 40, worin das Anlagerungspolymer eine Kombination von zwei Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ist.

40. Verfahren nach Anspruch 41, worin eines der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ein ABS-Copolymer ist.

41. Verfahren nach Anspruch 29, umfassend 66-95 Gew.-% Polyestercarbonat-Anteil und 5-46 Gew.-%

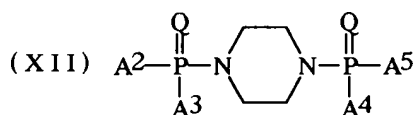
Anlagerungspolymer, bezogen auf die gesamten Harzbestandteile.

42. Verfahren nach Anspruch 29, worin die Phosphoramid-Verbindung ein Phosphoramid der Formel XII ist:



worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A²⁻⁵ eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung oder eine 2,4,6-Trime-
thylphenoxy-Gruppierung ist.

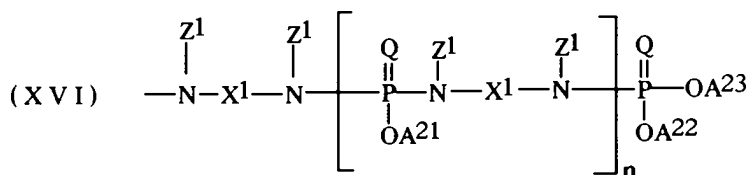
43. Verfahren nach Anspruch 44, worin die Phosphoramid-Verbindung ein Phosphoramid der Formel XII ist:



worin jedes Q Sauerstoff ist und jedes von A²⁻⁵ eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung ist.

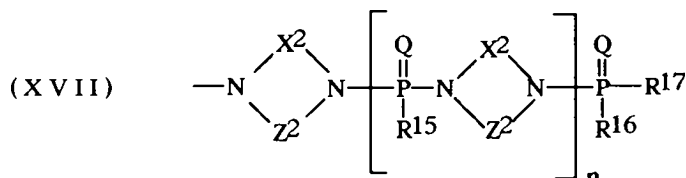
44. Verfahren nach Anspruch 29, worin das gesamte Phosphoramid einen Glasübergangspunkt von min-
destens 0°C hat.

45. Verfahren nach Anspruch 29, worin R² die Formel XVI hat:



worin jedes Q unabhängig Sauerstoff oder Schwefel ist,
jedes von A²¹⁻²³ unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält oder ein Aminrest ist,
jedes Z¹ ein Alkylrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkylsubstitution ent-
hält,
jedes X¹ ein Alkylidenrest, aromatischer Rest oder aromatischer Rest ist, der mindestens eine Alkylsubstitution
enthält,
n von 0 bis 5 ist und
R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält oder ein Aminrest ist.

46. Verfahren nach Anspruch 29, worin R² die Formel XVII hat:



worin jedes Q unabhängig Sauerstoff oder Schwefel ist,
jedes X² Alkyliden, Aryl oder Alkanyl ist,
jedes Z² Alkyliden ist,
jedes von R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig ein Alkyloxyrest, ein Aryloxyrest, ein Aryloxyrest, der mindestens eine
Alkylsubstitution enthält, oder ein Aminrest ist und
n von 0 bis 5 ist und
R³ und R⁴ jeweils unabhängig ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy- oder Arylthio-
rest, der mindestens eine Alkylsubstitution enthält, oder ein Aminrest ist.

47. Verfahren nach Anspruch 29, worin mindestens eine Phosphoramid-Verbindung in einer wirksamen Menge vorhanden ist, um der Harzzusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von V-0, V-1 oder V-2 im Underwriter's Laboratory UL-94-Protokoll zu geben, wenn an einer Testprobe mit Abmessungen von 3,2 mm (0,125 Inch) × 12,7 mm (0,5 inch) × 127 mm (5 inch) gemessen.

48. Verfahren nach Anspruch 29, worin die Gesamtmenge des Phosphors auf 100 Teile harzartiger Materialien im Bereich von 0,1-3 Gewichtsteilen liegt.

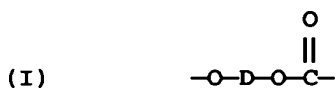
49. Verfahren nach Anspruch 29, worin die Zusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von mindestens V-1 hat.

50. Verfahren nach Anspruch 29, worin die Zusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von mindestens V-0 hat.

51. Verfahren nach Anspruch 29, die im Wesentlichen frei von Chlor und Brom ist. 54. Entflammungshemmende Zusammensetzung nach Anspruch 53.

52. Entflammungshemmende Zusammensetzung nach Anspruch 29.

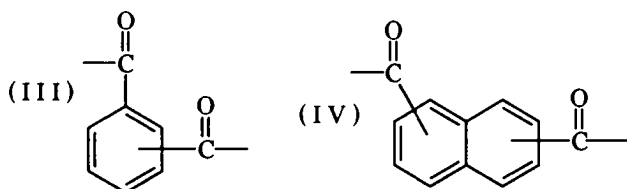
53. Harzzusammensetzung, umfassend die Folgenden und irgendwelche Reaktionsprodukte davon:
a) mindestens ein Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und ' wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

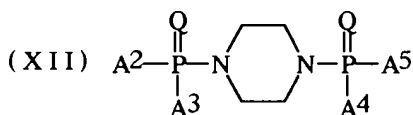


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens ein Anlagerungspolymer und

c) ein Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 20°C und der Formel XII:



worin jedes Q Sauerstoff und jede A-Gruppierung eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung ist.

54. Zusammensetzung nach Anspruch 56, worin D von Bisphenol A abgeleitete Einheiten umfasst.

55. Zusammensetzung nach Anspruch 66, worin R¹ von mindestens einer von Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure abgeleitete Einheiten umfasst.

56. Zusammensetzung nach Anspruch 56, worin das Anlagerungspolymer ein Copolymer einer aromatischen Alkenylverbindung ist.

57. Zusammensetzung nach Anspruch 69, worin die aromatische Alkenylverbindung Styrol ist.

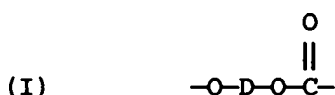
58. Zusammensetzung nach Anspruch 60, worin das Anlagerungspolymer mindestens ein Styrol-Acrylnitril-copolymer ist.

59. Zusammensetzung nach Anspruch 61, worin das Anlagerungspolymer eine Kombination von zwei Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ist.

60. Zusammensetzung nach Anspruch 62, worin eines der STyrol-Acrylnitril-Copolymeren ein ABS-Copolymer ist.

61. Verfahren zum Erhöhen der Hitzeverformungs-Temperatur einer entflammungshemmenden Zusammensetzung, die eine Menge einer Phosphorylverbindung enthält, die wirksam ist, der Zusammensetzung eine Entflammungs-Beurteilung von mindestens V-2 im Underwriters Laboratory UL-94-Protokoll zu geben, wenn an einer Testprobe mit Abmessungen von 3,2 mm (0,125 inch) × 12,7 mm (0,5 inch) × 127 mm (5 Inch) gemessen wird, wobei das Verfahren das Kombinieren von

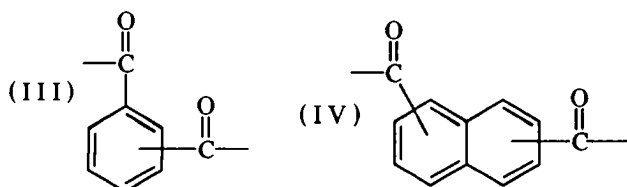
a) mindestens einem Polyestercarbonat, umfassend Struktureinheiten der Formel I:



worin D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und ' wiederholte oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II:

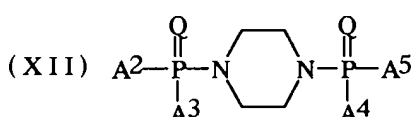


worin D die vorgenannte Bedeutung hat und R¹ mindestens eine zweiwertige Gruppierung ist, ausgewählt aus solchen der Formeln III und IV:



b) mindestens einem Anlagerungspolymer und

c) einem Phosphoramid mit einem Glasübergangspunkt von mindestens 20°C und der Formel XII umfasst:



worin jedes Q Sauerstoff und jede A-Gruppierung eine 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppierung ist.

62. Verfahren nach Anspruch 64, worin D von Bisphenol A abgeleitete Einheiten umfasst.

63. Verfahren nach Anspruch 64, worin R¹ von mindestens einer von Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure abgeleitete Einheiten umfasst.

64. Verfahren nach Anspruch 64, worin das Anlagerungspolymer ein Copolymer einer aromatischen Alkenylverbindung ist.

65. Verfahren nach Anspruch 67, worin die aromatische Alkenylverbindung Styrol ist.

66. Verfahren nach Anspruch 68, worin das Anlagerungspolymer mindestens ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer ist.

67. Verfahren nach Anspruch 69, worin das Anlagerungspolymer eine Kombination von zwei Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ist.

68. Verfahren nach Anspruch 70, worin eines der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren ein ABS-Copolymer ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen