



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 017 936 A1 2008.10.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 017 936.9

(51) Int Cl.⁸: C08L 69/00 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 13.04.2007

C08J 5/00 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 16.10.2008

C08K 5/3462 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

(71) Anmelder:

Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Rüdiger, Claus, Dr., 47839 Krefeld, DE; Wagner,
Michael, Dr., 47443 Moers, DE; Krauter, Berit, Dr.,
47829 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Erzeugnisse mit verbesserter Flammwidrigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend Polycarbonat und 0,0001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% 2-[Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) und 0,01 Gew.-% bis 30,00 Gew.-% eines Flammschutzadditivs.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzung enthaltend Polycarbonat und 0,0001 Gew-% bis 0,5 Gew-% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) und 0,01 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammschutzadditivs.

[0002] Flammfest ausgerüstete Kunststoffformmassen werden für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Typische Einsatzgebiete solcher Kunststoffe sind die Elektrotechnik und Elektronik, wo sie u. a. zur Herstellung von Trägern spannungsführender Teile oder in Form von Fernseh- und Monitorgehäusen eingesetzt werden. Aber auch im Bereich der Innenverkleidungen von Schienenfahrzeugen oder Flugzeugen haben flammwidrig ausgerüstete Kunststoffe ihren festen Platz gefunden. Hierbei müssen die verwendeten Kunststoffe neben guten Flammschutzeigenschaften auch weitere positive Eigenschaften auf hohem Niveau zeigen. Hierzu gehören unter anderem mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe Schlagzähigkeit sowie eine hinreichende Langzeitstabilität gegenüber thermischer Beanspruchung oder aber gegenüber einer möglichen Schädigung durch Lichteinwirkung. Hierbei ist eine solche Kombination an Eigenschaften nicht immer einfach zu erreichen. Zwar lässt sich in Kunststoffen mit Hilfe von Flammschutzmitteln in der Regel die gewünschte Flammwidrigkeit leicht einstellen. Oft sind hierfür jedoch verhältnismäßig hohe Mengen erforderlich, was rasch zu einer drastischen Verschlechterung übriger Eigenschaften wie z. B. der Mechanik führt.

[0003] Die US 2003/0069338 offenbart in diesem Zusammenhang Hammgeschützte Formmassen, welche synergistische Kombinationen aus Cyanacrylaten und Flammschutzmitteln enthalten. Die so ausgerüsteten Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Flammwidrigkeit und eine verbesserte Witterungsstabilität aus.

[0004] Die EP 1 308 084 offenbart Polymerzusammensetzungen, die neben einer spezifischen Kombination an UV Absorber zusätzlich nicht näher spezifizierte Flammschutzmittel enthalten können.

[0005] Die EP 1 762 591 beschreibt Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und definierte UV-Absorber vom Typ der 2,4-bis-(4-phenylphenyl)-6-(2-hydroxypgenyl)-1,3,5-triazine und wahlweise weiteren Stabilisatoren. Flammschutzmittel sind nicht Gegenstand dieser Anmeldung.

[0006] In der US 2004/0209020 werden lichtstabile Strukturen beansprucht, die unter anderem mit Triazin-haltigen UV-Absorbern ausgerüsteten Polymerfilme enthalten.

[0007] Die US 2006/0234061 beschreibt Mehrschichtsysteme umfassend eine UV-Schutzschicht, welche Polyalkylen(meth)acrylat und Verbindungen vom Typ der 2,4-bis-(4-phenylphenyl)-6-(2-hydroxypgenyl)-1,3,5-triazine enthält sowie eine zweite, Polycarbonat enthaltende Schicht.

[0008] In der US 6,255,483 sowie in der GB 2317174 werden biphenylsubstituierte Triazinverbindungen beschrieben. Mischungen mit weiteren Additiven werden in allgemeiner Form erwähnt. Eine spezifische Lehre zur Bereitstellung von Zusammensetzungen mit verbesserten Flammschutzeigenschaften ist dem Dokument allerdings nicht zu entnehmen.

[0009] 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) ist als UV-Absorber beispielsweise in der EP 1 308 084 beschrieben worden.

[0010] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, welche verbesserte Flammschutzeigenschaften aufweisen.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die Ausrüstung von Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat mit einer synergistischen Kombination aus einem Flammschutzmittel und geringen Mengen 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) die Flammschutzeigenschaften der Zusammensetzung in überraschend deutlichem Maße verbessert.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft somit Zusammensetzung enthaltend Polycarbonat und 0,0001 Gew-% bis 0,5 Gew-% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) und 0,005 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammschutzadditivs.

[0013] Der Ausdruck "0,005 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammschutzadditivs" ist hierbei nicht auf ein

einzelnes Flammenschutzadditiv beschränkt, sondern umfasst auch Mischungen von Flammenschutzadditiven.

[0014] Solche Zusammensetzungen lassen sich in diversen Anwendungen vorteilhaft einsetzen. Hierzu zählen beispielsweise Anwendungen im Elektro-/Elektronikbereich wie zum Beispiel Lampengehäuse, Elektroschutzschalter, Steckerleisten oder Fernseh- beziehungsweise Monitorgehäuse. Darüber können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Form von Platten für Architektur- oder Industrieverseibungen, als Verkleidungen von Schienenfahrzeug- und Flugzeuginnenräumen, an die jeweils erhöhte Anforderungen an die Flammwidrigkeit gestellt werden, eingesetzt werden.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet dass Polycarbonat und 0,0001 Gew-% bis 0,5 Gew-% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) und 0,01 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammeschutzadditivs zusammengeführt und vermischt werden, gegebenenfalls in Lösungsmittel, wobei gegebenenfalls homogenisiert wird und das Lösungsmittel entfernt wird.

[0016] Polycarbonate für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyestercarbonate.

[0017] Die erfindungsgemäßen Polycarbonate und Copolycarbonate haben im Allgemeinen mittlere Molekulargewichte (Gewichtsmittel) von 2 000 bis 200 000, bevorzugt 3 000 bis 150 000, insbesondere 5 000 bis 100 000, ganz besonders bevorzugt 8 000 bis 80 000, insbesondere 12 000 bis 70 000 (bestimmt nach GPC mit Polycarbonat-Eichung).

[0018] Sie haben in diesem Rahmen weiterhin bevorzugt mittlere Molekulargewichte M_w von 16.000 bis 40.000 g/mol.

[0019] Zur Herstellung von Polycarbonaten für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sei beispielhaft auf „Schnell“, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. C. PREVORSEK, B. T. DEBONA und Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75–90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648–718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117–299 verwiesen. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelze-Umesterungsverfahren und wird zunächst beispielhaft an dem Phasengrenzflächenverfahren beschrieben.

[0020] Als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Indanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole gehören.

[0021] Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylen-diisopropyl)diphenol, N-Phenyl-Isatinbisphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC), Bisphenole vom Typ der 2-Hydrocarbyl-3,3-bis(4-hydroxyaryl)phthalimidine, insbesondere 2-Phenyl-3,3-bis(4-hydroxyphenyl)phthalimidin, sowie gegebenenfalls deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Homopolycarbonate auf Basis Bisphenol-A und Copolycarbonate auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenol-verbindungen werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen oder beim Schmelzeumestungsprozess Diphenylcarbonat bzw. Dimethylcarbonat, umgesetzt.

[0022] Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalente erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol-% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

[0023] Beim Phasengrenzflächenverfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropanverbindungen, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Chlorbenzol und Chlortoluol. Vorzugsweise werden Chlorbenzol oder Dichlormethan bzw. Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol eingesetzt.

[0024] Die Phasengrenzflächenreaktion kann durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere N-Alkyl-piperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Im Falle des Schmelzumesterungsprozesses werden die in DE-A 42 38 123 genannten Katalysatoren verwendet.

[0025] Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewusst und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Isatinbiskresol, Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; α,α',α'' -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoësäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und insbesondere: 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

[0026] Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, an Verzweigern bzw. Mischungen der Verzweigern, können mit den Diphenolen zusammen eingesetzt werden aber auch in einem späteren Stadium der Synthese zugegeben werden.

[0027] Es können Kettenabbrecher eingesetzt werden. Als Kettenabbrecher werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen verwendet in Mengen von 1–20 Mol-%, bevorzugt 2–10 Mol-%, je Mol Bisphenol. Bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

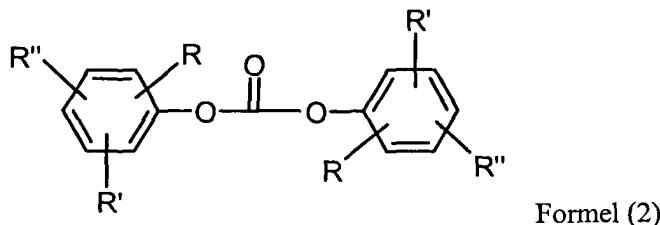
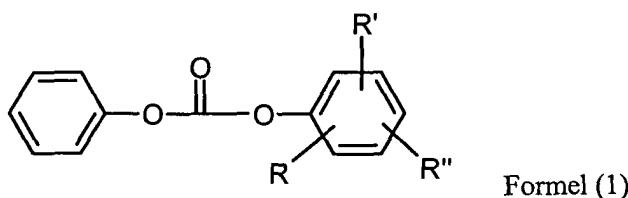
[0028] Kettenabbrecher und Verzweiger können getrennt oder aber auch zusammen mit dem Bisphenol den Synthesen zugesetzt werden.

[0029] Das erfindungsgemäß bevorzugte Polycarbonat ist Bisphenol-A-Homopolycarbonat.

[0030] Alternativ können die erfindungsgemäßen Polycarbonate auch nach dem Schmelzumesterungsverfahren hergestellt werden. Das Schmelzumesterungsverfahren ist beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie der DE-C 10 31 512 beschrieben.

[0031] Beim Schmelzumesterungsverfahren werden die bereits beim Phasengrenzflächenverfahren beschriebenen aromatischen Dihydroxyverbindungen, mit Kohlensäurediestern unter Zuhilfenahme von geeigneten Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze umgeestert.

[0032] Kohlensäurediester im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (1) und (2)



wobei

R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C₁-C₃₄-Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkaryl oder C₆-C₃₄-Aryl darstellen können,
beispielsweise

Diphenylcarbonat, Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-Butylphenylcarbonat, Isobutylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isobutylphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat, n-Pentylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Pentylphenyl)carbonat, n-Hexylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Hexylphenyl)carbonat, Cyclohexylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cyclohexylphenylcarbonat, Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenol-carbonat, Isooctylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isooctylphenylcarbonat, n-Nonylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Nonylphenyl)carbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat, Naphthylphenyl-phenylcarbonat, Di-Naphthylphenylcarbonat, Di-tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Di-tert-Butylphenyl)carbonat, Dicumylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Dicumylphenyl)carbonat, 4-Phenoxy-phenyl-phenylcarbonat, Di-(4-Phenoxyphenyl)carbonat, 3-Pentadecylphenyl-phenylcarbonat, Di-(3-Pentadecylphenyl)carbonat, Tritylphenyl-phenylcarbonat, Di-Tritylphenylcarbonat,

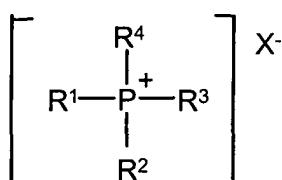
bevorzugt

Diphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat, Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat, besonders bevorzugt Diphenylcarbonat.

[0033] Es können auch Mischungen der genannten Kohlensäureester eingesetzt werden.

[0034] Der Anteil an Kohlensäureester beträgt 100 bis 130 mol-%, bevorzugt 103 bis 120 mol-%, besonders bevorzugt 103 bis 109 mol-%, bezogen auf die Dihydroxyverbindung.

[0035] Als Katalysatoren im Sinne der Erfindung werden im Schmelzumesterungsverfahren wie in der genannten Literatur beschrieben basische Katalysatoren wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -oxide aber auch Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im Folgenden als Oniumsalze bezeichnet, eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Oniumsalze, besonders bevorzugt Phosphoniumsalze eingesetzt. Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (3)



Formel (3)

wobei

R¹⁻⁴ dieselben oder verschiedene C₁-C₁₀-Alkyle, C₆-C₁₀-Aryle, C₇-C₁₀-Aralkyle oder C₅-C₆-Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder C₆-C₁₄-Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und

X⁻ ein Anion wie Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, ein Halogenid, bevorzugt Chlorid, oder ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl, sein kann. Bevorzugte Katalysatoren sind Tetraphenylphosphoniumchlorid,

Tetraphenylphosphoniumhydroxid,
Tetraphenylphosphoniumphenolat,
besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

[0036] Die Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 10^{-8} bis 10^{-3} mol, bezogen auf ein mol Bisphenol, besonders bevorzugt in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-4} mol, eingesetzt.

[0037] Weitere Katalysatoren können allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu dem Oniumsalz verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Polymerisation zu erhöhen. Dazu gehören Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium und Kalium, vorzugsweise Hydroxid-, Alkoxid- oder Aryloxidsalze von Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid- und Natriumphenolat. Die Mengen des Cokatalysators können im Bereich von 1 bis 200 ppb, vorzugsweise 5 bis 150 ppb und am meisten bevorzugt 10 bis 125 ppb liegen, jeweils berechnet als Natrium.

[0038] Die Umesterungsreaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester in der Schmelze wird bevorzugt in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe findet das Aufschmelzen der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester bei Temperaturen von 80 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 230°C, besonders bevorzugt 120 bis 190°C unter normalem Druck in 0 bis 5 Stunden, bevorzugt 0,25 bis 3 Stunden statt. Nach Zugabe des Katalysators wird durch Anlegen von Vakuum (bis zu 2 mm Hg) und Erhöhung der Temperatur (auf bis zu 260°C) durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat aus der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem Kohlensäurediester hergestellt. Hierbei fällt die Hauptmenge an Brüden aus dem Prozess an. Das so hergestellte Oligocarbonat hat eine mittlere Gewichtsmolmasse M_w (ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung) im Bereich von 2000 g/mol bis 18 000 g/mol bevorzugt von 4 000 g/mol bis 15 000 g/mol.

[0039] In der zweiten Stufe wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 250 bis 320°C, bevorzugt 270 bis 295°C und einem Druck von < 2 mm Hg das Polycarbonat hergestellt. Hierbei wird der Rest an Brüden aus dem Prozess entfernt.

[0040] Die Katalysatoren können auch in Kombination (zwei oder mehrere) miteinander eingesetzt werden.

[0041] Beim Einsatz von Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren kann es vorteilhaft sein, die Alkali-/ Erdalkalimetallkatalysatoren zu einem späteren Zeitpunkt (z. B. nach der Oligocarbonatsynthese bei der Polykondensation in der zweiten Stufe) zuzusetzen.

[0042] Die Reaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester zum Polycarbonat kann im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselkaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren.

[0043] Analog des Phasengrenzflächenverfahrens können durch Einsatz mehrfunktioneller Verbindungen verzweigte Poly- oder Copolycarbonate hergestellt werden.

[0044] Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch andere aromatische Polycarbonate und/oder andere Kunststoffe wie aromatische Polyestercarbonate, aromatische Polyester wie Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat, Polyamide, Polyimide, Polyesteramide, Polyacrylate und Polymethacrylate wie zum Beispiel Polyalkyl(meth)acrylate und hier insbesondere Polymethylmethacrylat, Polyacetale, Polyurethane, Polyolefine, halogenhaltige Polymere, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polysiloxane, Polybenzimidazole, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehydharze, Phenol-Formaldehyd-Harze, Alkydharze, Epoxidharze, Polystyrole, Copolymeren des Styrols oder des alpha-Methylstyrols mit Dienen oder Acrylderivaten, Ppropfpolymerisate auf Basis Acrylnitril-/Butadien/Styrol oder auf Acrylatkautschuk basierende Ppropfcopolymerisate (s. beispielsweise die in EP-A 640 655 beschriebenen Ppropfpolymerisate) beziehungsweise Siliconkautschuke in bekannter Weise zugemischt werden, beispielsweise durch Compoundierung.

[0045] Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten sowie den ggf. weiteren enthaltenen Kunststoffen können noch die für diese Thermoplasten üblichen Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika und Pigmente in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungs-

mittel, Fließmittel, und/oder Flammschutzmittel verbessert werden (z. B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, -niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination). Solche Verbindungen werden z. B. in WO 99/55772, S. 15-25, EP 1 308 084 und in den entsprechenden Kapiteln des "Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, Munich beschrieben.

[0046] Geeignete Flammschutzmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter anderem Alkali- bzw. Erdalkalisalze von aliphatischen bzw. aromatischen Sulfonsäure- Sulfonamid- und Sulfonimidderivaten z. B. Kaliumperfluorbutansulfonat, Kaliumdiphenyl-sulfonsulfonat, N-(p-tolylsulfonyl)-p-toluolsulfimid-Kaliumsalz, N-(N'-Benzylaminocabonyl)-sulfanylimid-Kaliumsalz.

[0047] Salze die gegebenenfalls in den erfindungsgemaessen Formmassen verwendet werden können, sind beispielsweise: Natrium- oder Kaliumperfluorbutansulfat, Natrium- oder Kaliumperfluormethansulfonat, Natrium- oder Kaliumperfluoroctansulfat, Natrium- oder Kalium-2,5-dichlorbenzolsulfat, Natrium- oder Kalium-2,4,5-trichlorbenzolsulfat, Natrium- oder Kalium-methylphosphonat, Natrium- oder Kalium-(2-phenyl-ethylen)-phosphonat, Natrium- oder Kaliumpentachlorbenzoat, Natrium- oder Kalium-2,4,6-trichlorbenzoat, Natrium- oder Kalium-2,4-dichlorbenzoat, Lithiumphenylphosphonat, Natrium- oder Kalium-diphenylsulfon-sulfonat, Natrium- oder Kalium-2-formylbenzolsulfonat, Natrium- oder Kalium-(N-benzolsulfonyl)-benzolsulfonamid. Trinatrium- oder Trikalium-hexafluoroaluminat, Dinatrium- oder Dikalium-hexafluorotitanat, Dinatrium- oder Dikalium-hexafluorosilikat, Dinatrium- oder Dikalium-hexafluorozirkonat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat, Natrium- oder Kalium-metaphosphat, Natrium- oder Kalium-tetrafluoroborat, Natrium- oder Kalium-hexafluorophosphat, Natrium- oder Kalium- oder Lithiumphosphat, N-(p-tolylsulfonyl)-p-toluolsulfimid-Kaliumsalz, N-(N'-Benzylaminocabonyl)-sulfanylimid-Kaliumsalz.

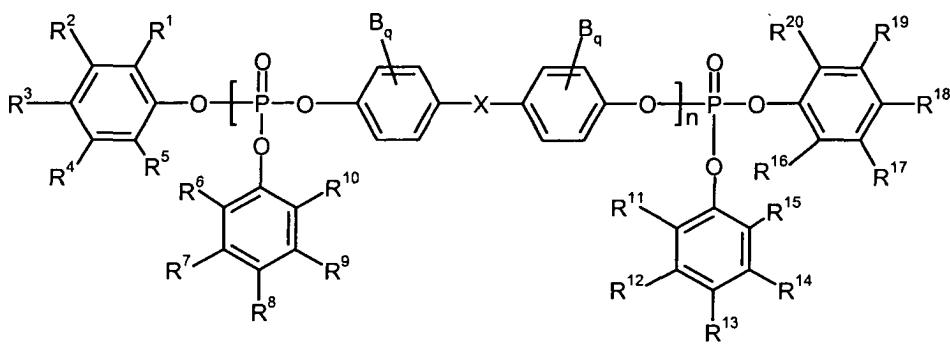
[0048] Bevorzugt werden Natrium- oder Kaliumperfluorbutansulfat, Natrium- oder Kaliumperfluoroctansulfat, Natrium- oder Kalium-diphenylsulfon-sulfonat und Natrium oder Kalium-2,4,6-trichlorbenzoat und N-(p-tolylsulfonyl)-p-toluolsulfimid-Kaliumsalz, N-(N'-Benzylaminocabonyl)-sulfanylimid-Kaliumsalz. Ganz besonders bevorzugt sind Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat und Natrium- oder Kalium-diphenyl-sulfonsäure-sulfonat. Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat ist u. a. als Bayonet® C4 (Firma Lanxess, Leverkusen, Deutschland, CAS-Nr. 29420-49-3), RM64 (Firma Miteni, Italien) oder als 3M™ Perfluorobutanesulfonyl Fluoride FC-51 (Firma 3M, USA) kommerziell erhältlich. Ebenfalls sind Mischungen der genannten Salze geeignet.

[0049] Diese organischen Flammschutzsalze werden in Mengen von 0,01 Gew-% bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 Gew% bis 0,6 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung in den Formmassen eingesetzt.

[0050] Als weitere Flammschutzmittel kommen z. B. phosphorhaltige Flammschutzmittel ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine, Phosphonate, Phosphinate, Phosphite, Hypophosphite, Phosphinoxide und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können in Frage. Auch andere hier nicht speziell erwähnte vorzugsweise halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen vorzugsweise halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Hierzu zählen auch rein anorganische Phosphorverbindungen wie Borphosphathydurat. Des weiteren kommen als phosphorhaltige Flammschutzmittel Phosphonatamine in Betracht. Die Herstellung von Phosphonataminen ist beispielsweise in US-Patentschrift 5,844,028 beschrieben. Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben. Auch können Siloxane, phosphorylierte Organosiloxane, Silicone oder Siloxysilane als Flammschutzmittel Verwendung finden, was beispielsweise in der EP 1 342 753, in der DE 10257079A sowie in der EP 1 188 792 näher beschrieben wird.

[0051] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde Phenyl-tris-trimethyl-siloxysilan (CAS-Nr. 2116-84-9) eingesetzt.

[0052] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (4) bevorzugt,



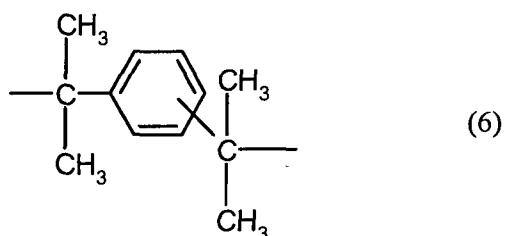
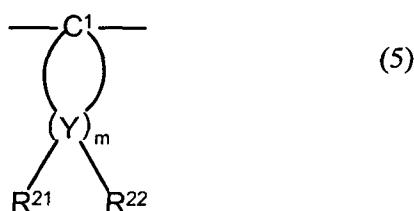
worin

R¹ bis R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bis zu 6 C-Atomen n einen Durchschnittswert von 0,5 bis 50 und

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

q jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X eine Einfachbindung, C=O, S, O, SO₂, C(CH₃)₂, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder einen Rest der Formel (5) oder (6)



mit Y Kohlenstoff und

R²¹ und R²² für jedes Y individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder

C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Y R²¹ und R²² gleichzeitig Alkyl sind,

bedeuten.

[0053] Insbesondere bevorzugt sind solche Phosphorverbindungen der Formel (4), in denen R1 bis R20 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest bedeuten und bei denen q = 0 ist. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, in denen X SO₂, O, S, C=O, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden oder C₆-C₁₂-Arylen bedeutet. Verbindungen mit X = C(CH₃)₂ sind ganz besonders bevorzugt.

[0054] Der Oligomerisierungsgrad n ergibt sich als Durchschnittswert aus dem Herstellverfahren der aufgeführten phosphorhaltigen Verbindungen. Der Oligomerisierungsgrad liegt hierbei in der Regel bei n < 10. Bevorzugt sind Verbindungen mit n von 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 0,7 bis 2,5. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, die einen hohen Anteil an Molekülen mit n = 1 zwischen 60% und 100%, bevorzugt zwischen 70 und 100%, besonders bevorzugt zwischen 79% und 100% aufweisen. Herstellbedingt können die obigen Verbindungen auch geringe Mengen an Triphenylphosphat enthalten. Die Mengen an dieser Substanz liegen meist unter 5 Gew.-%, wobei im vorliegenden Zusammenhang Verbindungen bevorzugt sind, deren Triphenylphosphatgehalt im Bereich von 0 bis 5%, bevorzugt von 0 bis 4%, besonders bevorzugt von 0 bis 2,5% bezogen auf die Verbindung der Formel (4) liegt.

[0055] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Phosphorverbindungen der Formel (4) in Mengen

von 1 Gew% bis 30 Gew%, bevorzugt 2 Gew% bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 2 Gew% bis 15 Gew% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

[0056] Die genannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmanns Encyldopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

[0057] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bisphenol-A-diphosphat, Bisphenol-A-diphosphat ist u. a. als Reofos® BAPP (Firma Chemtura, Indianapolis, USA), NcendX® P-30 (Firma Albemarle, Baton Rouge, Louisiana, USA), Fyrolflex® BDP (Firma Akzo Nobel, Arnhem, Niederlande) oder CR 741® (Firma Daihachi, Osaka, Japan) kommerziell erhältlich.

[0058] Weitere Phosphorsäureester, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind zudem Triphenylphosphat, welches unter anderem als Reofos® TPP (Firma Chemtura), Fyrolflex® TPP (Firma Akzo Nobel) oder Disflamol® TP (Firma Lanxess) angeboten wird und Resorcindiphosphat. Resorcoindiphosphat lässt sich als Reofos RDP (Firma Chemtura) oder Fyrolflex® RDP (Firma Akzo Nobel) käuflich erwerben.

[0059] Als Antitropfmittel kann den Formmassen zusätzlich Polytetrafluorethylen (PTFE) zugefügt werden. Letzteres ist in diversen Produktqualitäten kommerziell verfügbar. Hierzu zählen Additive wie Hostaflon® TF2021 oder aber PTFE-Blends wie Metablen® A-3800 (ca. 40% PTFE CAS 9002-84-0 und ca. 60% Methylmethacrylat/Butylacrylat Copolymer CAS 25852-37-3 von Mitsubishi-Rayon) oder Biandex® B449 (ca. 50% PTFE und ca. 50% SAN [aus 80% Styrol und 20% Acrylnitril] der Firma Chemtura).

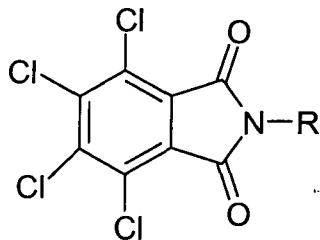
[0060] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird PTFE in Mengen von 0,05 Gew% bis 5 Gew%, bevorzugt 0,1 Gew% bis 1,0 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 0,5 Gew% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

[0061] Weitere geeignete Flammschutzmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind halogenhaltige Verbindungen. Hierzu zählen bromierte Verbindungen wie bromierte Oligocarbonate (z. B. Tetrabrombisphenol-A oligocarbonat BC-52®, BC-58®, BC-52HP® der Firma Chemtura), Polypentabrombenzylacrylate (z. B. FR 1025 der Firma Dead Sea Bromine (DSB)), oligomere Umsetzungsprodukte aus Tetrabrom-bisphenol-A mit Epoxidinen (z. B. FR 2300 und 2400 der Firma DSB), oder bromierte Oligo- bzw. Polystyrole (z. B. Pyro-Chek® 68PB der Firma Ferro Corporation, PBS 80 und Firemaster® PBS-64HW der Firma Chemtura).

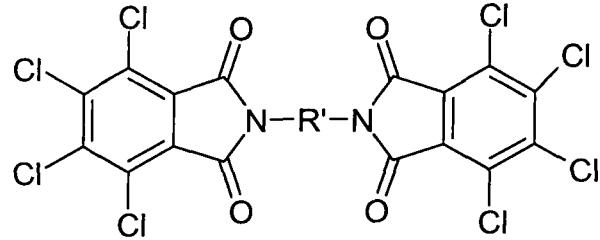
[0062] Besonders bevorzugt im Rahmen dieser Erfindung sind bromierte Oligocarbonate auf Basis Bisphenol A, insbesondere Tetrabrombisphenol-A oligocarbonat.

[0063] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bromhaltige Verbindungen in Mengen von 0,1 Gew% bis 30 Gew%, bevorzugt 0,1 Gew% bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 10 Gew% und ganz besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 5,0 Gew% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

[0064] Des weiteren können chlorhaltige Flammschutzmittel wie zum Beispiel Tetrachlorphthalimide eingesetzt werden.



(7)



(8)

[0065] Als geeignete Tetrachlorphthalimide im Sinne der Erfindung gemäss Formel (7) seien beispielsweise genannt: N-Methyl-tetrachlorphthalimid, N-Ethyl-tetrachlorphthalimid, N-Propyl-tetrachlorphthalimid, N-Isopro-

pyl-tetrachlorphthalimid, N-Butyl-tetrachlorphthalimid, N-Isobutyl-tetrachlorphthalimid, N-Phenyl-tetrachlorphthalimid, N-(4-Chlorphenyl)tetrachlorphthalimid, N-(3,5-Dichlorphenyl)-tetrachlorphthalimid N-(2,4,6-Trichlorphenyl)tetrachlorphthalimid, N-Naphthyl-tetrachlorphthalimid. Als geeignete Tetrachlorphthalimide im Sinne der Erfindung gemäss Formel (7) seienbeispielsweise genannt: N,N'-Ethylen-di-tetrachlorphthalimid.

[0066] N,N'-Propylen-di-tetrachlorphthalimid N,N'-Butylen-di-tetrachlorphthalimid N,N'-p-Phenylen-di-tetrachlorphthalimid, 4,4'-Di-tetrachlorphthalimido-diphenyl,N-(Tetrachlorphthalimido)tetrachlorphthalimid.

[0067] Insbesondere geeignet im Sinne der Erfindung sind N-Methyl- sowie N-Phenyl-tetrachlorphthalimid, N,N'-Ethylen-di-tetrachlorphthalimid und N-(Tetrachlorphthalimido)tetrachlorphthalimid.

[0068] Mischungen verschiedener Tetrachlorphthalimide der Formeln (7) oder (8) sind gleichfalls zu verwenden.

[0069] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die genannten chlorhaltigen Verbindungen in Mengen von 0,1 Gew% bis 30 Gew%, bevorzugt 0,1 Gew% bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 10 Gew% und ganz besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 5,0 Gew% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

[0070] Die brom- beziehungsweise chlorhaltigen Flammschutzmittel können auch in Kombination mit Antimontrioxid eingesetzt werden.

[0071] Die genannten Flammschutzmittel können alleine oder in Mischung, jedoch stets gemeinsam mit 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) verwendet werden. Hierbei wird 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) in erfindungsgemäßen Mengen von 0,0001 Gew% bis 0,5 Gew-%, bevorzugt 0,0001 Gew% bis 0,3 Gew%, besonders bevorzugt 0,001 Gew% bis 0,25 Gew% jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

[0072] Hierbei ist die vorliegende Erfindung nicht auf die genannten Flammschutzmittel beschränkt, vielmehr können auch weitere flammhemmende Additive, wie z. B. in J. Troitzsch, „International Plastics Flammability Handbook“, Hanser Verlag, München 1990 beschrieben, eingesetzt werden.

Herstellung der Zusammensetzungen:

[0073] Die Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend Polycarbonat und 0,0001 Gew% bis 0,5 Gew-% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin (CAS No. 204583-39-1) und 0,01 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammschutzadditivs erfolgt mit gängigen Einarbeitungsverfahren und kann beispielsweise durch Vermischen von Lösungen des Flammschutzadditivs und des 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazins mit einer Lösung von Polycarbonat in geeigneten Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Halogenalkanen, Halogenaromaten, Chlorbenzol und Xylolen. Die Substanzgemische werden dann bevorzugt in bekannter Weise durch Extrusion homogenisiert. Die Lösungsgemische werden bevorzugt in bekannter Weise durch Ausdampfen des Lösungsmittels und anschließender Extrusion aufgearbeitet, beispielsweise compoundiert.

[0074] Zudem kann die Zusammensetzung in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern (zum Beispiel Zweischneckenextruder, ZSK), Kneter, Grabender- oder Banbury-Mühlen gemischt und anschließend extrudiert werden. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und darin die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden.

[0075] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss oder Extrusionsblasformen.

[0076] Coextrudierte Polycarbonatmassivplatten können z. B. mit Hilfe folgender Maschinen und Apparate hergestellt werden:

- den Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33 D und einem Durchmesser von 70 mm mit Entgasung
- einen Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25 D und einem Durch-

messer von 35 mm

- eine speziellen Coextrusions-Breitschlitzdüse mit 450 mm Breite
- einen Glättkalander
- eine Rollenbahn
- eine Abzugseinrichtung
- eine Ablängvorrichtung (Säge)
- einen Ablagetisch.

[0077] Coextrudierte Polycarbonatstegplatten können z. B. mit Hilfe folgender Maschinen und Apparate hergestellt werden:

- dem Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33 D und einem Durchmesser von 70 mm mit Entgasung
- dem Coexadapter (Feedblocksystem)
- einem Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25 D und einem Durchmesser von 30 mm
- der speziellen Breitschlitzdüse mit 350 mm Breite
- dem Kalibrator
- der Rollenbahn
- der Abzugseinrichtung
- der Ablängvorrichtung (Säge)
- dem Ablagetisch.

[0078] Bei beiden Plattentypen wird das Polycarbonat-Granulat des Basismaterials dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt, das Coextrusionsmaterial dem des Coextruders. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder/Schnecke erfolgt das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen werden im Coexadapter zusammengeführt und bilden nach Verlassen der Düse und Abkühlen einen Verbund. Die weiteren Einrichtungen dienen dem Transport, Ablängen und Ablegen der extrudierten Platten.

[0079] Platten ohne Coextrusionsschicht werden entsprechend hergestellt, indem entweder der Coextruder nicht betrieben wird oder mit der gleichen Polymerzusammensetzung wie der Hauptextruder befüllt wird.

[0080] Das Blasformen von Polycarbonat ist unter anderem in der DE 102 29 594 und hier zitierter Literatur näher beschrieben.

Flammschutzprüfungen

[0081] Es ist eine Vielzahl an Flammschutzprüfungen bekannt. Die Flammwidrigkeit von Kunststoffen lässt sich beispielsweise nach der Methode UL94V (s. hierzu a) Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, „Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances“, S 14 ff, Northbrook 1998; b) J. Troitzsch, „International Plastics Flammability Handbook“, S. 346 ff., Hanser Verlag, München 1990) bestimmen. Bewertet werden hierbei Nachbrennzeiten und Abtropfverhalten von ASTM-Normprüfkörpern.

[0082] Für die Einstufung eines Hammgeschützten Kunststoffs in die Brandklasse UL94V-0 müssen im einzelnen die folgenden Kriterien erfüllt sein: bei einem Satz von 5 ASTM Normprüfkörpern (Maße: $127 \times 12,7 \times X$, mit X = Dicke des Prüfkörpers, z. B. 3,2; 3,0; 1,5, 1,0 oder 0,75 mm) dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammlung von 10 Sekunden Dauer mit einer offenen Flamme definierter Höhe nicht länger als 10 Sekunden nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer als 50 Sekunden sein. Zudem darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abbrennen oder Nachglühen des jeweiligen Prüfkörpers von länger als 30 Sekunden erfolgen. Die Einstufung UL94V-1 verlangt, dass die Einzelnachbrennzeiten nicht länger als 30 Sekunden betragen und dass die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 Sekunden ist. Die Gesamtnachglühzeit darf nicht mehr als 250 Sekunden betragen. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse UL94V-2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllen der übrigen Kriterien der UL94V-1 Einstufung zu einem brennenden Abtropfen kommt.

[0083] Die Brennbarkeit von Prüfkörpern kann darüber hinaus auch durch die Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt werden.

[0084] Eine weitere Prüfung der Flammwidrigkeit besteht in der Glühdrahtprüfung nach DIN IEC 695-2-1. Hierbei wird an 10 Prüfkörpern (beispielsweise an Platten der Geometrie $60 \times 60 \times 2$ mm oder 1 mm) mit Hilfe

eines glühenden Drahtes bei Temperaturen zwischen 550 und 960°C die maximale Temperatur ermittelt, bei der eine Nachbrennzeit von 30 Sekunden nicht überschritten wird und die Probe nicht brennend abtropft. Diese Prüfung ist besonders im Bereich Elektro/Elektronik von Interesse, da Bauelemente in elektronischen Erzeugnissen im Fehlerfall oder bei Überlastung derart hohe Temperaturen annehmen können, dass sich Teile in unmittelbarer Nähe entzünden können. In der Glühdrahtprüfung wird eine solche thermische Beanspruchung nachempfunden.

[0085] In einer speziellen Form des Glühdrahttests, dem Glow-Wire-Ignition-Test nach IEC 60695-1-13 liegt das Hauptaugenmerk auf dem Entzündungsverhalten des Prüfkörpers. Hierbei darf sich die Probe während des Prüfvorgangs nicht entzünden, wobei Entzündung als Flammenerscheinung länger als 5 Sekunden definiert ist. Ein brennendes Abtropfen der Probe ist nicht zulässig.

Mechanische Eigenschaften:

[0086] Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können nach folgenden Normen durchgeführt werden:

Die Schlagzähigkeit lässt sich nach DIN EN ISO 180, EN ISO 20180, ASTM D256, DIN EN ISO 179, DIN EN 20179, DIN 53453 oder entsprechenden Normen bestimmen.

[0087] Die Bestimmung der IZOD-Kerbschlagzähigkeit kann hierbei z. B. nach ISO 180/1A, ISO 180/1AR oder nach ISO 180/1B an Probekörpern der Geometrie 80·10·4 mm³ erfolgen oder nach ISO 180/4A an Probekörpern der Geometrie 63,5·12,7·3,2 mm³.

[0088] Die Messung der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy wird z. B. nach ISO 179/1eA, ISO 179/1eB oder ISO 179/1eC bzw. ISO 179/1fA, ISO 179/1fB oder ISO 179/1fC an Probekörpern der Geometrie 80·10·4 mm³ oder 63,5·12,7·3,2 mm³ durchgeführt.

[0089] Die Schlagzugzähigkeit gekerbter wie ungekerbter Probekörper lässt sich nach DIN EN ISO 8256, DIN EN 28256, DIN 53448, oder entsprechenden Normen ermitteln.

[0090] Weitere mechanische Kennwerte wie Zugmodul, Streckspannung, Streckdehnung, Bruchspannung, Bruchdehnung oder Nominelle Bruchdehnung lassen sich aus einem Zugversuch gemäß DIN EN ISO 527, DIN EN 20527, DIN 53455/53457, DIN EN 61, ASTM D638 oder entsprechenden Normen erhalten.

[0091] Spannungs- und Dehnungskennwerte wie z. B. Biege-Elastizitätsmodul, Biegespannung bei konventioneller Durchbiegung (3,5% Biegespannung), Biegefestigkeit, Biegedehnung bei Biegefestigkeit, Biegespannung bei Bruch oder Biegedehnung bei Bruch liefert ein Biegeversuch nach DIN EN ISO 178, DIN EN 20178, DIN 53452/53457, DIN EN 63, ASTM D790 oder entsprechenden Normen.

[0092] Die Vicat-Erweichungstemperatur (VST) lässt sich gemäß DIN ISO 306, ASTM D1525, oder entsprechenden Normen feststellen.

[0093] Kraft- und Durchbiegungskennwerte erhält man aus einem Durchstoßversuch nach DIN EN ISO 6603-2 oder entsprechenden Normen.

Bewitterung:

[0094] Die Bewitterung von Proben lässt sich nach verschiedenen Methoden durchführen. Hierzu zählen u. a. das Xenon-WOM Verfahren gemäß ASTM G6, ASTM G151, ASTM G155, DIN EN ISO 4892-2, SAE J 1885 oder VDA 75202, das LSL-WOM Verfahren nach DIN EN ISO 4892-3, der Xenotest® High Energy gemäß DIN EN ISO 4892-2 oder DIN EN 50014, der Sprühnebeltest nach ASTM B117, DIN 50021, DIN EN ISO 7253, DIN EN 9227 oder ISO 11503 sowie der QUV-Test nach ISO 4892-3 oder ASTM G154 und ASTM G53.

Rheologische Eigenschaften:

[0095] Die Bestimmung des Schmelzeindex (MFR, MVR) erfolgt nach ISO 1133 bzw. gemäß ASTM D1238 MVR.

[0096] Die Schmelzeviskosität wird gemäß ISO 11443 bzw. DIN 54811 gemessen.

[0097] Lösungsviskositäten lassen sich z. B. nach den Normen ISO 1628-1/-4 bzw. DIN 51562-3 ermitteln.

Optische Messungen:

[0098] Die Bestimmung des Glanzgrads kann mit einem Reflektometer an Platten der Geometrie 60·40·2 mm³, wobei neben Dicken von 2 mm auch solche von 3 mm, 3,2 mm und 4 mm in Betracht kommen, erfolgen. Für diese Messung linden die DIN 67530, ISO 2813, ASTM D523 oder entsprechende Normen Anwendung.

[0099] Trübungs- und Transmissionsbestimmungen erfolgen gemäß DIN 5036, ASTM D1003, ASTM E179 oder ISO 13468.

[0100] Der Yellowness-Index YI wird nach ASTM E313 berechnet.

[0101] Reflexionsmessungen können nach DIN 5036 bzw. ASTM E179 durchgeführt werden.

[0102] Zur Bestimmung des Graumaßstabs lässt sich die ISO 105-A02 heranziehen.

Herstellung der Beispiele:

[0103] Die Einrichtung zur Compoundierung besteht aus: Dosiereinrichtung für die Komponenten

- Einem gleichlaufenden Zweiwellenkneter (ZSK 53 von der Firma Werner & Pfleiderer) mit einem Schnecken Durchmesser von 53 mm
- Einer Lochdüse zur Ausformung von Schmelzesträngen
- Einem Wasserbad zur Abkühlung und dem Verfestigen der Stränge
- Einem Granulator.

[0104] Mit Hilfe der oben beschriebenen Compoundiereinrichtung werden folgende Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 14 hergestellt.

[0105] Makrolon® 2808 550115 ist kommerziell erhältlich bei der Firma Bayer MaterialScience AG.

[0106] Makrolon® 2808 550115 hat EU-/FDA-Qualität und enthält keinen UV-Absorber. Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) nach ISO 1133 beträgt 9,5 cm³/(10 min) bei 300°C und 1,2 kg Belastung.

[0107] Makrolon® 3108 550115 ist kommerziell erhältlich bei der Firma Bayer MaterialScience AG.

[0108] Makrolon® 3108 550115 hat EU-/FDA-Qualität und enthält keinen UV-Absorber. Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) nach ISO 1133 beträgt 6,0 cm³/(10 min) bei 300°C und 1,2 kg Belastung.

[0109] Bei der Herstellung der Compounds in den Beispielen 1–9 wird so vorgegangen, dass zu 95 Gew.% Makrolon® 2808 550115 Granulat 5 Gew.% einer Pulvermischung aus Makrolon® 3108 550115 Pulver, das die in den Beispielen genannten Substanzen enthält, zudosiert wird, so dass die in den Beispielen genannten Mischungen (Compounds) resultieren.

[0110] Bei der Herstellung des Compounds im Beispiel 10 wird so vorgegangen, dass zu 75 Gew.% Makrolon® 2808 550115 Granulat 20 Gew.% Makrolon® 3108 550115 Granulat und 5 Gew.% einer Pulvermischung aus Makrolon® 3108 550115 Pulver, das den im Beispielen genannten UV-Absorber enthält, zudosiert wird, so dass die in den Beispielen genannten Mischungen (Compounds) resultieren.

[0111] Bei der Herstellung der Compounds in den Beispielen 11–14 wird so vorgegangen, dass zu 75 Gew.% Makrolon® 2808 550115 Granulat 5 Gew.% einer Pulvermischung aus Makrolon® 3108 550115 Pulver, das die in den Beispielen genannte Substanzen enthält, zudosiert wird, das Bisphenol-A-diphosphat wird durch Zugabe von 20 Gew.% eines zuvor hergestellten Masterbatches aus 85 Gew.% Makrolon® 3108 550115 und 15 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat (NcendX® P-30 der Firma Albemarle) zudosiert.

[0112] Insgesamt resultieren die in den Beispielen genannten Mischungen (Compounds).

[0113] Die Einrichtung zur Compoundierung des Bisphenol-A-diphosphat-Masterbatches besteht aus:

- Dosiereinrichtung für die Komponenten
- Einem gleichlaufenden Zweiwellenkneter (Evolum 32 High Torque von der Firma Clextral) mit einem

Schneckendurchmesser von 32 mm

- Das Bisphenol-A-diphosphat wurde bei 75–80°C über eine LEWA Pumpe bei 20 bar in den Extruder eingespritzt
- Einer Lochdüse zur Ausformung von Schmelzesträngen
- Einem Wasserbad zur Abkühlung und dem Verfestigen der Stränge
- Einem Granulator

Beispiele

Beispiel 1:

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,90 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin

Beispiel 2:

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,85 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin
- 0,05 Gew.% Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat (Bayowet®C4 der Firma Lanxess)

Beispiel 3:

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,95 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,05 Gew.% Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat (Bayowet®C4 der Firma Lanxess)

Beispiel 4

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,30 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin
- 0,60 Gew.% Kalium-diphenyl-sulfonsäure-sulfonat

Beispiel 5

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,40 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,60 Gew.% Kalium-diphenyl-sulfonsäure-sulfonat

Beispiel 6:

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 3,90 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin
- 1,00 Gew.% Tetrabrombisphenol A-oligocarbonat BC-52 HP der Firma Chemtura

Beispiel 7

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,00 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 1,00 Gew.% Tetrabrombisphenol A-oligocarbonat BC-52 HP der Firma Chemtura

Beispiel 8:

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,30 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin
- 0,10 Gew.% PD5 der Firma Momentive performance materials

- 0,50 Gew.% Kalium-diphenyl-sulfonsäure-sulfonat

Beispiel 9

- 95,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,40 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% PD5 der Firma Momentive performance materials
- 0,50 Gew.% Kalium-diphenyl-sulfonsäure-sulfonat

Beispiel 10:

- 75,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 24,90 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin

Beispiel 11:

- 75,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,90 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin
- 20,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat Masterbatch (entspricht 3,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat)

Beispiel 12:

- 75,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 5,00 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 20,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat Masterbatch (entspricht 3,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat)

Beispiel 13:

- 75,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,40 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,10 Gew.% 1,3,5-triazin
- 0,50 Gew.% Blendex® B449 der Firma Chemtura
- 20,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat Masterbatch (entspricht 3,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat)

Beispiel 14:

- 75,00 Gew.% Makrolon® 2808 550115
- 4,50 Gew.% Makrolon® 3108 550115
- 0,50 Gew.% Blendex® B449 der Firma Chemtura
- 20,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat Masterbatch (entspricht 3,00 Gew.% Bisphenol-A-diphosphat)

[0114] Die Compounds der Beispiele 1 bis 12 werden anschließend zu Probekörpern der Geometrie 63,5·12,7·3,2 mm³ verarbeitet. Dies geschieht mit einer Arburg Allrounder 270S-500-60 mit einem Schnecken-durchmesser von 18 mm.

[0115] Die Compounds der Beispiele 10, 13 und 14 werden anschließend zu Probekörpern der Geometrie 63,5·12,7·1,0 mm³ verarbeitet. Dies geschieht mit einer Arburg Allrounder 270S-500-60 mit einem Schnecken-durchmesser von 18 mm.

Verfahrensparameter	Compounds aus Beispielen 1 bis 14
Extruderheizzonen	
Extruder Z1	290°C
Extruder Z2	295°C
Extruder Z3	300°C
Extruder Z4	300°C

Verfahrensparameter	Compounds aus Beispielen 1 bis 14
Werkzeugtemperatur	95°C
Einspritzdruck (max.)	1600 bar
Nachdruck (Stützpunkt 1)	1200 bar
Nachdruck (Stützpunkt 2)	1000 bar
Nachdruck (Stützpunkt 3)	800 bar
Staudruck	100 bar

[0116] Anschließend wurden 4 Sets von je 5 UL Probekörpern (insgesamt wurden 20 UL Probekörper getestet) nach UL94V vermessen. Zwei Sets wurden nach 48h Lagerung bei 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 23°C gemessen. Zwei Sets wurden nach 7d Lagerung bei 70°C im Warmluftofen gemessen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2003/0069338 [[0003](#)]
- EP 1308084 [[0004](#), [0009](#), [0045](#)]
- EP 1762591 [[0005](#)]
- US 2004/0209020 [[0006](#)]
- US 2006/0234061 [[0007](#)]
- US 6255483 [[0008](#)]
- GB 2317174 [[0008](#)]
- DE 4238123 A [[0024](#)]
- DE 1031512 C [[0030](#)]
- EP 640655 A [[0044](#), [0056](#)]
- WO 99/55772 [[0045](#)]
- US 5844028 [[0050](#)]
- EP 728811 A [[0050](#)]
- DE 1961668 A [[0050](#)]
- WO 97/40092 [[0050](#)]
- EP 1342753 [[0050](#)]
- DE 10257079 A [[0050](#)]
- EP 1188792 [[0050](#)]
- EP 363608 A [[0056](#)]
- DE 10229594 [[0080](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Schnell“, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964 [[0019](#)]
- D. C. PREVORSEK, B. T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75–90 (1980) [[0019](#)]
- D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648–718 [[0019](#)]
- Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117–299 [[0019](#)]
- Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969) [[0030](#)]
- Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) [[0030](#)]
- "Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, Munich [[0045](#)]
- Ullmanns Encyldopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979 [[0056](#)]
- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177 [[0056](#)]
- Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, „Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances“, S 14 ff, Northbrook 1998 [[0081](#)]
- J. Troitzsch, „International Plastics Flammability Handbook“, S. 346 ff., Hanser Verlag, München 1990 [[0081](#)]

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend Polycarbonat und 0,0001 Gew-% bis 0,5 Gew-% 2-[2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-phenyl)phenyl-1,3,5-triazin und 0,01 Gew-% bis 30,00 Gew-% eines Flammeschutzadditivs.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzadditiv ein organisches Flammeschutzsatz ist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzadditiv ein Alkali- oder Erdalkalisalz eines aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure-Sulfonamid- und Sulfonimidderivates ist.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Flammeschutzsalz Natrium- oder Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat ist.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Flammeschutzsalz Natrium- oder Kalium-Diphenyl-Sulfonsäure-sulfonat ist.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammeschutzadditiv eine Mischung aus Natrium- oder Kalium-nona-fluor-1-butansulfonat und Natrium- oder Kalium-Diphenyl-Sulfonsäure-sulfonat eingesetzt wird.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzadditiv ein halogenhaltiges Flammeschutzadditiv ist.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenhaltige Flammeschutzadditiv Tetrabrom-bisphenol-A-oligocarbonat (TBOC) ist.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzadditiv ein Siloxan ist.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzadditiv ein phosphorhaltiges Flammeschutzadditiv ist.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Flammeschutzadditiv Triphenylphosphat (TPP) oder Bisphenol-A-diphosphat (BDP) oder Resorcinol-diphosphat (RDP) ist.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen der phosphorhaltigen Flammeschutzadditive enthalten sind.
13. Zusammensetzung gemäß Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen der Flammeschutzadditive enthalten sind.
14. Zusammensetzung gemäß Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Polytetrafluorethylen oder ein Polytetrafluorethylen-Blend enthalten ist.
15. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich 10 bis 3000 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, Thermostabilisatoren enthält.
16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 15, wobei der Thermostabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphat und Triphenylphosphin.
17. Erzeugnis enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.
18. Erzeugnis gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Erzeugnis eine einschichtige oder mehrschichtige Massiv-, Steg- oder Wellplatte darstellt, wobei eine oder mehrere der Schichten der Platte eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

DE 10 2007 017 936 A1 2008.10.16

19. Erzeugnis gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Erzeugnis im Spritzgussverfahren hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen