



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 562 T2** 2006.08.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 899 306 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 562.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 306 946.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 83/10** (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

920963 29.08.1997 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Liao, Jun, Evansville, US; Fontana, Luca Pietro,
Evansville, US; Snow, Kevin Mitchell, Mount
Vernon, US**

(54) Bezeichnung: **Modifizierte und witterungsbeständige thermoplastische Formharzzusammensetzungen und daraus geformte Gegenstände**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft modifizierte, thermoplastische Harzzusammensetzungen und insbesondere witterungsbeständige und schlagzähmodifizierte Zusammensetzungen, die ein Blend aus einem Polyesterharz und einem Polycarbonatharz enthalten.

[0002] Schlagzähmodifizierte, thermoplastische Harz-Blends, die ein Polyesterharz, ein Polycarbonatharz und ein Glycidylester-Schlagzähmodifizierer enthalten, sind bekannt, siehe beispielsweise US-Patent Nr. 5,112,913 und 5,369,154, und wurden verwendet, um Artikel, beispielsweise Automobil-Komponenten, wie beispielsweise Spiegelgehäuse und Lüftungsgitter für die Stirnwand, zu formen, wobei eine glänzende effektfreie Oberflächenerscheinung von extremer Bedeutung ist.

[0003] Ein Polymerblend, welches ein Polyalkylenterephthalat, ein Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer und ein halogeniertes Copolycarbonat umfasst und welches verbesserte Schlagzäh-, Formbeständigkeits- und Flammhemmeigenschaften besitzt, wird in US-Patent 4,155,898 von Bopp beschrieben.

[0004] Das US-Patent 4,794,141 von Winfried et al. betrifft Formmassen, die Polydiorganosiloxan/Polycarbonat-Blockcopolymere, gummiartige Polymere und, falls zweckdienlich, Polyalkylenterephthalate enthalten. Das gummiartige Polymer wird als ein hydriertes Blockcopolymer eines vinylaromatischen Monomers und eines konjugierten Diens beschrieben.

[0005] Das US-Patent 4,994,532 von Hawkins et al. beschreibt funktionalisierte Polydimethylsiloxan-Fluide, die mit Polycarbonat in der Schmelze reagieren, um Polydimethylsiloxan/Polycarbonat-Blockcopolymere zu bilden. Die resultierenden Copolymere werden als transparent beschrieben und zeigen ein verbessertes Fließen.

[0006] Das US-Patent 5,026,791 von Hawkins et al. betrifft ein aromatisches Carbonatpolymer mit einer Siloxaneinheit im Polymerrückgrat.

[0007] Die US-Patente 4,161,498 und 4,155,898, beide von Bopp, und das US-Patent 4,161,469 von Le-Grand et al. beschreiben ein Polyalkylenterephthalat-Harz und ein Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer mit verbesserten Schlagzäh- und Formbeständigkeitseigenschaften.

[0008] Während Artikel, die aus bekannten schlagzähmodifizierten Polyesterharz/Polycarbonatharz-Blends geformt werden, beispielsweise eine gute Schlagzähigkeit bereitstellen, wurde gefunden, dass die Witterungsbeständigkeit derartiger Artikel bei manchen Anwendungen unzureichend ist, d.h. es wird gewünscht, die Schlagzähigkeit, insbesondere die Schlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen, nach Langzeit UV-Strahlung-Exposition beizubehalten. Daher ist es wünschenswert, eine Formmasse mit einer Kombination von Flammhemmung und Schlagzähigkeit mit verbesserter Witterungsbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, flammgehemmte, witterungsbeständige, thermoplastische Blends mit Schlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen und Beibehaltung der Schlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen unter Langzeit UV-Exposition bereitzustellen.

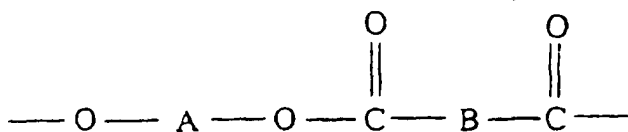
[0010] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung flammgehemmter, geformter Artikel aus Polyesterharz und von Formmassen, die für geformte Gehäuse für Geräte geeignet sind, die in Außenanwendungen verwendet werden.

[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden flammgehemmte Harz-Formmassen mit erhöhter Witterungsbeständigkeit bereitgestellt, die ein Polyester- und Polycarbonat-Blend umfassen, welches mit einem Organopolysiloxan-Polycarbonat und einem Glycidylester-Schlagzähmodifizierer zur Erhöhung der Witterungsbeständigkeit und einer flammhemmenden Menge eines halogenierten Flammhemmers modifiziert wurde.

[0012] Weitere Inhaltsstoffe können Mineralfüllstoffe und andere Inhaltsstoffe, wie Quencher, Flammhemmsynergist und Antitropfadditive, einschließen.

Polyesterharz-Komponente

[0013] Die Polyester schließen solche ein, die Struktureinheiten der folgenden Formel umfassen:



wobei jedes A unabhängig ein divalenter, aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff- oder Polyoxyalkylenrest oder eine Mischung davon ist und wobei B unabhängig ein divalenter, aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Rest oder eine Mischung davon ist. Beispiele geeigneter Polyester, die die Struktur der obigen Formel enthalten, sind Polyalkylendicarboxylate, flüssigkristalline Polyester und Polyester-Copolymere. Es ist auch möglich, einen verzweigten Polyester zu verwenden, bei welchen ein Verzweigungsmittel, beispielsweise ein Glycol mit drei oder mehr Hydroxylgruppen oder eine trifunktionelle oder multifunktionelle Carbonsäure, eingebaut wurde. Weiterhin ist es manchmal wünschenswert, viele, verschiedene Konzentrationen der Säure- und der Hydroxylendgruppen an dem Polyester zu haben, dies hängt von der ultimativen Endverwendung der Zusammensetzung ab.

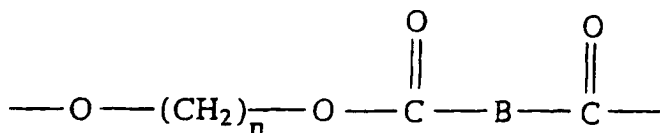
[0014] Der A-Rest kann beispielsweise ein C₂₋₁₀-Alkylenrest, ein C₆₋₁₂-alicyclischer Rest, ein C₆₋₂₀-aromatischer Rest oder ein Polyoxyalkylenrest sein, bei welchem die Alkylengruppen ungefähr 2–6 und am häufigsten 2 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten. Der B-Rest in der obigen Formel ist am häufigsten p- oder m-Phenylen, ein cycloaliphatischer Rest oder eine Mischung davon. Diese Polyesterklasse schließt Polyalkylenterephthalate ein. Derartige Polyester sind im Stand der Technik bekannt, wie durch die folgenden Patente veranschaulicht wird.

2,465,319
2,720,502
2,727,881
2,822,348
3,047,539
3,671,487
3,953,394
4,128,526

[0015] Beispiele aromatischer Dicarbonsäuren, die durch den dicarboxylierten Rest B wiedergegeben werden, sind Isophthal- oder Terephthalsäure, 1,2-Di-p-Carboxyphenylethan, 4,4'-Dicarboxydiphenylether, 4,4'-Bisbenzoesäure und Mischungen davon. Säuren, die kondensierte Ringe enthalten, wie beispielsweise in 1,4-, 1,5- oder 2,6-Naphthalindicarbonsäuren, können auch vorliegen. Die bevorzugten Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure oder Mischungen davon.

[0016] Die am meisten bevorzugten Polyester sind Polyethylenterephthalat („PET“) und Poly-1,4-butylenterephthalat („PBT“), Polyethylenphthanoat („PEN“) Polybutylenphthanoat („PBN“) und Polypropylenterephthalat („PBT“) und Mischungen davon. Bevorzugte Polyester-Blends schließen Blends ein, die PBT und PET enthalten.

[0017] Bevorzugte Polyester haben Wiederholungseinheiten der folgenden allgemeinen Formel:



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist. B ist ein C₆₋₂₀-Arylrest, welcher einen decarboxylierten Rest enthält, der von einer aromatischen Dicarbonsäure abgeleitet ist.

[0018] Es werden auch die obigen Polyester mit kleineren Mengen, beispielsweise von ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 Gew.-%, von Einheiten in Erwägung gezogen, die von einer aliphatischen Säure und/oder aliphatischen Polyolen abgeleitet sind, um Copolyester zu bilden. Die aliphatischen Polyole schließen Glycole, wie beispielsweise Polypethylenglycol, ein. Derartige Polyester können beispielsweise nach der Lehre von US-Patent Nr. 2,465,319 und 3,047,539 hergestellt werden.

[0019] Das bevorzugte Poly-1,4-butylenterephthalat-Harz, welches in dieser Erfindung verwendet wird, ist eins, welches erhalten wird, indem man eine Glycolkomponente, von welcher mindestens 70 mol-%, vorzugsweise mindestens 80 mol-%, aus Tetramethylenglycol bestehen, und eine Säurekomponente polymerisiert, von welcher mindestens 70 mol-%, vorzugsweise mindestens 80 mol-%, aus Terephthalsäure oder Polyesterbildenden Derivaten davon bestehen.

[0020] Die hierin verwendeten Polyester haben einen Staudingerindex von ungefähr 0,4 bis ungefähr 2,0 dl/g, gemessen in einer 60:40 Phenol/Tetrachlorethan-Mischung oder einem ähnlichen Lösungsmittel bei 23°–30°C. VALOX® 315 Polyester ist für diese Erfindung besonders geeignet und besitzt einen Staudingerindex von 1,1 bis 1,4 dl/g.

[0021] Es können auch Polyester-Blends in der Zusammensetzung verwendet werden. Wie zuvor angedeutet, sind Polyethylenterephthalat und Poly-1,4-butylenterephthalat bevorzugte Polyester. Wenn Blends dieser bevorzugten Komponenten verwendet werden, kann die Polyesterharzkomponente von ungefähr 1 bis ungefähr 99 Gewichtsteile Polyethylenterephthalat und von ungefähr 99 bis ungefähr 1 Gewichtsteile Poly-1,4-butylenterephthalat, bezogen auf 100 Gewichtsteile von beiden Komponenten zusammen, umfassen.

Polycarbonatharz-Komponente

[0022] Aromatische Polycarbonatharze, die für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet sind, Verfahren zur Herstellung von Polycarbonatharzen und die Verwendung von Polycarbonatharzen in thermoplastischen Formmassen sind im Stand der Technik bestens bekannt, siehe allgemein US-Patent Nr. 3,169,121, 4,487,896 und 5,411,999.

[0023] Aromatische Polycarbonatharze werden im allgemeinen hergestellt, indem man ein Phenol mit zwei Hydroxylgruppen, beispielsweise 2,2-Bis-4-hydroxyphenylpropan („Bisphenol A“), 2,2-Bis-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenylpropan, Bis-2-hydroxyphenylmethan, 2,6-Dihydroxy-naphthalin, Hydrochinon, 2,4'-Dihydroxyphenylsulfon und 4,4'-Dihydroxy-3,3-dichlorphenylether, mit einem Carbonatvorläufer, beispielsweise Carbonylbromid und Carbonylchlorid, einem Halogenformat, einem Bishaloformat eines Phenols mit zwei Hydroxylgruppen oder einem Carbonatester, beispielsweise Diphenylcarbonat, Dichlorphenylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Phenyltolylcarbonat und Ditolylcarbonat, umsetzt.

[0024] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das aromatische Polycarbonatharz ein oder mehrere Harze, die aus linearen, aromatischen Polycarbonatharzen, verzweigten aromatischen Polycarbonatharzen und Polyester-Carbonatharzen ausgewählt sind.

[0025] Geeignete lineare aromatische Polycarbonatharze schließen beispielsweise ein Bisphenol A-Polycarbonatharz ein.

[0026] Geeignete, verzweigte, aromatische Polycarbonate werden hergestellt, indem man beispielsweise eine polyfunktionelle, aromatische Verbindung, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithsäure, Trihydroxyphenylethan oder Trimellithyltrichlorid, mit einem Phenol mit zwei Hydroxylgruppen und einem Carbonat-Vorläufer umsetzt, um ein verzweigendes Polymer zu bilden.

[0027] Geeignete Polyester-Carbonatcopolymere werden hergestellt, indem man beispielsweise eine difunktionelle Carbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalinsäure oder Mischungen dieser Säuren, mit einem Derivat einer difunktionellen Carbonsäure, beispielsweise einem Säurechlorid, mit einem Phenol mit zwei Hydroxylgruppen und einem Carbonat-Vorläufer umsetzt.

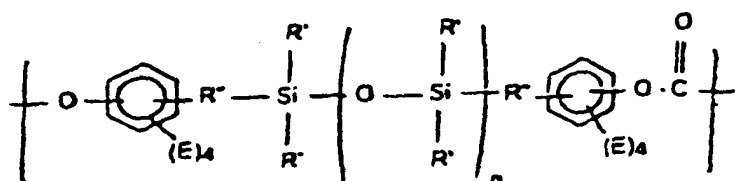
[0028] Bei einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Polycarbonatharz einen Staudingerindex von ungefähr 0,3 bis 1,5 Deziliter pro Gramm in Methylenchlorid bei 25°C.

[0029] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polycarbonatharz ein lineares Polycarbonatharz, das von Bisphenol A und Phosgen abgeleitet ist. Bei einer alternativen Ausführungsform ist das Polycarbonatharz ein Blend von zwei oder mehreren Polycarbonatharzen.

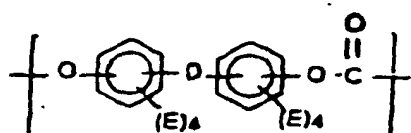
[0030] Geeignete aromatische Polycarbonatharze sind, beispielsweise als LEXAN™-Bisphenol A-Typ Polycarbonatharze von General Electric Company, kommerziell erhältlich.

Das Siloxan-Copolycarbonat-Blockcopolymer

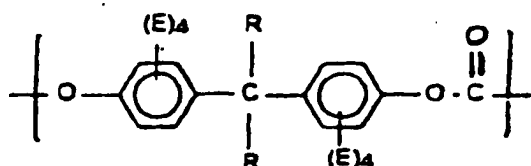
[0031] Bevorzugte Polysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere werden in der ebenfalls anhängigen Anmeldung EP-A-0524731 wiedergegeben. Das Blend umfasst ein Polysiloxan von wiederkehrenden Polysiloxanblöcken der Formel:



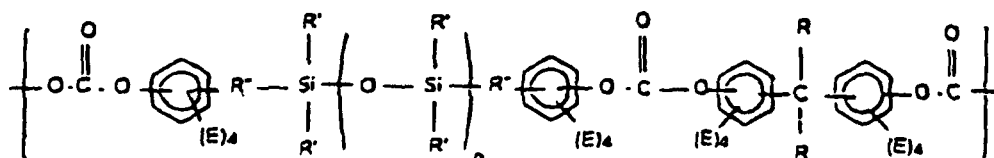
[0032] Der Polycarbonat-Block umfasst Einheiten der Formel:



wobei der bevorzugte Polycarbonat-Block Einheiten der Formel umfasst:



[0033] Das resultierende Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer schließt Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blöcke mit wiederholenden Einheiten der allgemeinen Formel ein:

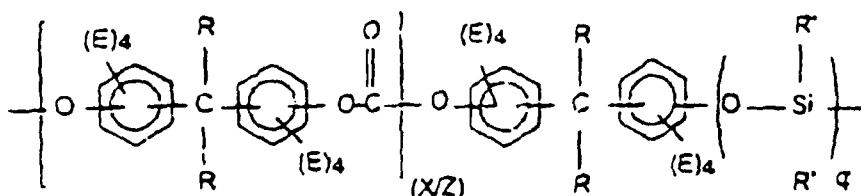


[0034] In den obigen Formeln ist R' ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest, ein halogenierter, monovalenter Kohlenwasserstoffrest oder ein Cyanalkylrest, E ist unabhängig Wasserstoff, ein Niederalkylrest, ein Alkoxyrest, ein Arylrest, ein Alkylarylrest oder ein Halogenrest oder eine Mischung davon, vorzugsweise Wasserstoff oder ein Alkoxyrest und wenn ein Alkoxyrest, vorzugsweise ein Methoxyrest, R'' ist ein divalenter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei C₃ am meisten bevorzugt wird, und n ist ungefähr 10 bis ungefähr 120, vorzugsweise ungefähr 40 bis ungefähr 60.

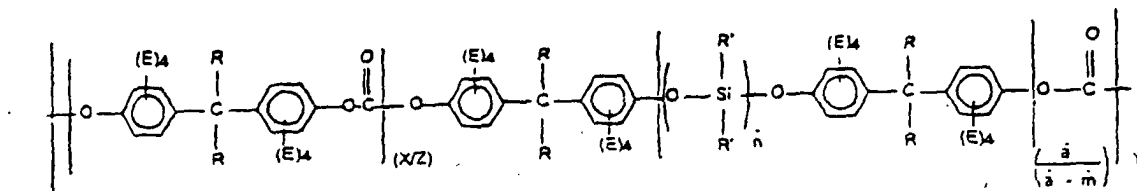
[0035] D ist ein divalenter Kohlenwasserstoffrest, der 1–15 Kohlenstoffatome enthält, -S-, -SO-, -S(O)₂-, -O-. Vorzugsweise ist D ein divalenter Kohlenwasserstoffrest. In dem Fall, bei welchem D -C(R)₂- ist, ist R Wasserstoff, ein cycloaliphatischer Rest, ein Alkylrest, ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest, ein Arylrest, oder ein Alkylarylrest, vorzugsweise ist R ein Alkylrest, bevorzugt ein C1-C6-Alkylrest und insbesondere ein Methylrest.

[0036] Bevorzugte Polysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere werden in der ebenfalls anhängigen Anmeldung EP-A-0524731 wiedergegeben und umfassen ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% Siloxan. Weitere bevorzugte Ausführungsformen werden in der EP-A-0626416 von Hoover et al. mit dem Titel „Terpolymer Having Aromatic Polyester, Polysiloxane and Polycarbonate segments“ (Terpolymer mit aromatischen Polyester-, Polysiloxan- und Polycarbonatsegmenten) beschrieben.

[0037] Andere beispielhafte Organopolysiloxan-Blockcopolymere werden im US-Patent 4,161,498 von Bopp beschrieben, welches Polysiloxanblöcke der folgenden allgemeinen Formel beschreibt:



[0038] Ein Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer von Bopp wird durch die folgende Formel wiedergegeben, die Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blöcke mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel umfassen:



wobei X eine ganze Zahl ist, die 1 bis 1000 einschließlich, vorzugsweise von 2 bis 100, ist, wobei n ein Zahlenmittelwert ist, der von 1 bis 100 einschließlich, vorzugsweise von 5 bis 40 ist, wobei a ein Zahlenmittel von 1,1 bis 100 ist, wobei m 1 ist und wobei Z eine ganze Zahl von 1 bis 1000 einschließlich, vorzugsweise von 5 bis 12, ist. E, R, und R' sind wie nachfolgend definiert.

[0039] Von den Resten, die durch R wiedergegeben werden, werden Arylreste und halogenierte Arylreste, wie beispielsweise Phenyl, Chlorphenyl, Xylyl, TolyI usw., Aralkylreste, wie beispielsweise Phenylethyl, Benzyl usw., aliphatische, haloaliphatische und cycloaliphatische Reste, wie beispielsweise Alkyl, Cycloalkyl, Haloalkyl, die Methyl, Ethyl, Propyl, Chlorbutyl, Cyclohexyl usw. einschließen, eingeschlossen. R kann überall der gleiche Rest oder irgendwelche zwei oder mehrere der zuvor genannten Reste sein, wobei R vorzugsweise Methyl ist. R' schließt alle Reste, die durch R umfasst werden, außer Wasserstoff, ein, wobei R' auch überall der gleiche Rest oder irgendwelche zwei oder mehrere der zuvor genannten R-Reste außer Wasserstoff sein kann und wobei R' vorzugsweise Methyl ist. R' schließt auch zusätzlich zu all den Resten, die durch R außer Wasserstoff eingeschlossen werden, Cyanalkylreste, wie beispielsweise Cyanethyl, Cyanbutyl usw., ein. Reste, die innerhalb der Definition von E eingeschlossen werden, sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Chlor, Brom usw. und Kombinationen davon. E ist vorzugsweise Wasserstoff.

[0040] Die Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere können durch jedes Verfahren, das dem Fachmann im Stand der Technik bekannt ist, und das die Verfahren einschließt, die durch Merritt, Merritt, Jr. et al. und durch Vaughn Jr. in den US-Patenten beschrieben werden, auf welche in der Beschreibung des Standes der Technik zuvor Bezug genommen wurde, hergestellt werden.

[0041] Beispielhafte, gegenwärtig bevorzugte Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere enthalten Wiederholungseinheiten der obigen Formel, die hierin zuvor wiedergegeben wurde, wobei X, Y, Z, a, n und m wie nachfolgend definiert sind: Harztyp „A“; X ist ungefähr 7; Y ist ungefähr 8 bis 10, Z ist ungefähr 1; a ist ungefähr 2; n ist ungefähr 10; m ist ungefähr 1. Harztyp „B“; X ist ungefähr 10; Y ist ungefähr 8 bis 10; Z ist ungefähr 1; a ist ungefähr 2; n ist ungefähr 20; m ist ungefähr 1. Harztyp „C“; X ist ungefähr 5; Y ist ungefähr 8 bis 10; Z ist ungefähr 1; a ist ungefähr 2; n ist ungefähr 20; m ist ungefähr 1.

[0042] Blends der Polyalkylenterephthalatharze und der Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere umfassen Blends der zuvor genannten Harze und Copolymere. Im allgemeinen enthält das gegenwärtig bevorzugte Blend mindestens 1% eines Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymers. Noch mehr bevorzugt werden Zusammensetzungen, bei welchen die Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymerkomponente in einer Menge von mindestens ungefähr 2–50% und insbesondere von ungefähr 5–30 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegt.

[0043] Da der relative Anteil des Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymers relativ zu dem Polyalky-
lenterephthalatharz die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzungen beeinflusst, die Formbeständig-
keitstemperatur sowie die Schlagzäheneigenschaften, wurden die zuvor wiedergegebenen bevorzugten Berei-
che gewählt, da im allgemeinen die optimalen Formbeständigkeits- und Schlagzäheneigenschaften innerhalb der
bevorzugten Anteile, die zuvor angegeben wurden, erhalten wurden.

Der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer

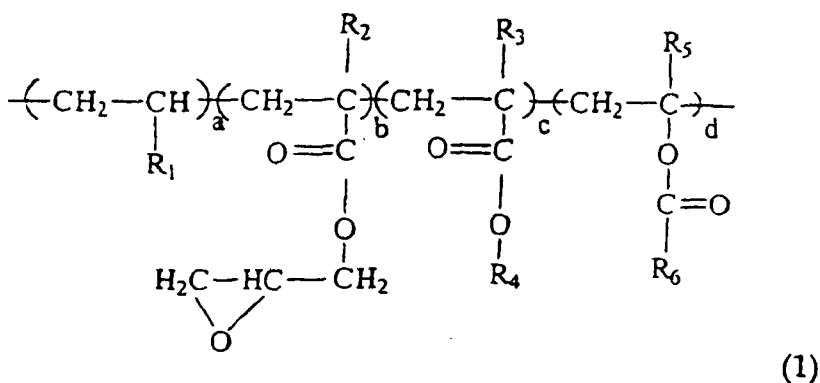
[0044] Geeignete Glycidylester-Schlagzähmodifizierer sind Polymere, die Wiederholungseinheiten umfassen, die von einen oder mehreren Glycidylester-Monomeren abgeleitet sind. Der Ausdruck „Glycidylester-Monomer“, so wie er hierin verwendet wird, bedeutet einen Glycidylester einer ethylenisch-ungesättigten Carbonsäure, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, und schließt beispielsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylitaconat, ein. Der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer wird vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 10% der gesamten Zusammensetzung verwendet. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das Glycidylester-Monomer Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat.

[0045] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer erste Wiederholungseinheiten, die von einem oder mehreren Glycidylester-Monomeren abgeleitet sind, und zweite Wiederholungseinheiten, die von einem oder mehreren α -Olefin-Monomeren, beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, abgeleitet sind.

[0046] Geeignete Glycidylester-Copolymere können gegebenenfalls eine kleinere Menge, d.h. bis zu ungefähr 50 Gew.-%, Wiederholungseinheiten enthalten, die von einem oder mehreren anderen monoethylenisch-ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, die mit dem Glycidylester-Monomer copolymerisierbar sind. Der Ausdruck „monoethylenisch-ungesättigt“, so wie er hierin verwendet wird, bedeutet, dass ein Molekül eine einzelne ethylenisch-ungesättigte Stelle pro Molekül besitzt. Geeignete copolymerisierbare, monoethylenisch-ungesättigte Monomere schließen beispielsweise vinylaromatische Monomere, wie beispielsweise Styrol und Vinyltoluol, Vinylester, wie beispielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat, und (C_1-C_{20}) -Alkyl (Meth)acrylate, wie beispielsweise Butylacrylat, Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, ein. Der Ausdruck „ (C_1-C_{20}) -Alkyl“, so wie er hierin verwendet wird, bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Gruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Decyl, Eicosyl, Cyclohexyl, und der Ausdruck „(Meth)acrylat“ bezieht sich kollektiv auf Acrylatverbindungen und Methacrylatverbindungen.

[0047] Geeignete Glycidylester-Copolymere können beispielsweise durch konventionelle radikalisch-initiierte Copolymerisation- oder Pfpf-Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

[0048] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer ein statistisches Copolymer, das eine relative Zusammensetzung gemäß der Strukturformel hat:



wobei R_1 H, Alkyl oder Aryl ist, wobei R_2 , R_3 und R_5 jeweils unabhängig H oder (C_1-C_6) -Alkyl sind, wobei R_4 und R_6 jeweils unabhängig Alkyl oder Aryl sind,

wobei $a + b + c + d = 100$, wobei a von 50 bis 99,5 ist, wobei b von 0,5 bis 25 ist,

wobei c von 0 bis 50 ist und wobei d von 0 bis 50 ist.

[0049] Bei einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform ist R_1 H, (C_1-C_{20}) -Alkyl, (C_5-C_{20}) -Cycloalkyl oder (C_6-C_{20}) -Aryl. Der Ausdruck „ (C_5-C_{20}) -Cycloalkyl“, so wie er hierin verwendet wird, bedeutet eine cyclische Alkylgruppe von 5 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Gruppe, wie beispielsweise Cyclohexyl, Cyclooctyl, und der Ausdruck „ (C_6-C_{20}) -Aryl“ bedeutet eine Kohlenwasserstoffgruppe, die eine oder mehrere ungesättigte, sechsgliedrige Kohlenstoffringe umfasst und die gegebenenfalls mit einer oder mehreren Alkylgruppen an einen der aromatischen Ringe substituiert sein kann, um eine Substituentengruppe mit insgesamt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Gruppe, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Isopropylphenyl, zu bilden.

[0050] Bei einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform sind R_2 , R_3 und R_5 jeweils unabhängig H oder Methyl.

[0051] Bei einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform sind R_4 und R_6 jeweils unabhängig (C_1 - C_{20})-Alkyl.

[0052] Bei einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform ist R_1 H, R_2 und R_3 sind jeweils unabhängig H oder Methyl, jedes R_4 ist unabhängig (C_1 - C_4)-Alkyl, a ist von 45 bis 75, b ist von 5 bis 15, c ist von 20 bis 40 und d ist 0.

[0053] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist der Schmelzindex, gemessen bei 190°C gemäß ASTM D-1238, des Glycidylester-Schlagzähmodifizierers 0,1 bis 100 g/10 Minuten und vorzugsweise von 0,5 bis 30 g/10 Minuten.

[0054] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer ein oder mehrere Copolymere, die aus Olefin-Glycidyl(meth)acrylat-Copolymeren, Olefin-Vinylacetat-Glycidyl(meth)acrylat-Copolymeren und Olefin-Glycidyl(meth)acrylat-Alkyl(meth)acrylat-Copolymeren ausgewählt sind.

[0055] Der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer und das Polycarbonatharz werden, vorzugsweise durch Schmelzblenden, kombiniert, um das Glycidylester-Schlagzähmodifizierer/Polycarbonatharz-Blend zu bilden.

[0056] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer und das Polycarbonatharz kombiniert und im geschmolzenen Zustand, beispielsweise in einem Extruder oder einem kontinuierlichen Mixer, gemischt, und dann, beispielsweise durch Extrusion, geformt, dann abgekühlt und dann, beispielsweise durch Pelletisierung, auf die partikuläre Form reduziert, um das Glycidylester-Schlagzähmodifizierer/Polycarbonatharz-Blend der vorliegenden Erfindung herzustellen.

[0057] Bei einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform werden feste Partikel des Glycidylester-Schlagzähmodifizierers und des Polycarbonatharzes vorvermischt, indem man die Partikel kombiniert und die kombinierten Partikel, beispielsweise in einem Trommelmischer, mechanisch mischt und die resultierende partikuläre Vormischung dann schmelzblendet.

[0058] Bei einer alternativen, besonders bevorzugten Ausführungsform werden abgemessene Mengen fester Partikel des Glycidylester-Schlagzähmodifizierers und des Polycarbonatharzes gleichzeitig einer Vorrichtung zum Schmelzblenden ohne einen Vormischungsschritt zugeführt.

[0059] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Blend der vorliegenden Erfindung 20 bis 80 Gewichtsteile („pbw“), bevorzugt 25 bis 55 pbw, des Polycarbonatharzes 20 bis 80 pbw, bevorzugt 25 bis 55 pbw, des Polyesterharzes und 5 bis 30 pbw, bevorzugt 10 bis 20 pbw, des Organopolysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren, 1 bis 10 pbw, bevorzugt 2 bis 8 pbw, des Glycidylester-Schlagzähmodifizierers, wobei jede Angabe auf 100 pbw des Blends basiert.

[0060] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Glycidylester-Schlagzähmodifizierer, wie zuvor diskutiert, mit einem ersten Teil des Polycarbonatharzes kombiniert, um das Glycidylester-Schlagzähmodifizierer/Polycarbonatharz-Blend zu bilden, und das Glycidylester-Schlagzähmodifizierer/Polycarbonatharz-Blend wird nachfolgend mit dem Polyesterharz und einem zweiten Teil des Polycarbonatharzes kombiniert, um die schlagzähmodifizierte, thermoplastische Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bereitzustellen.

Andere Inhaltsstoffe

[0061] Um die gewünschte Steifheit zur Verfügung zu stellen, ist das verstärkende Material wünschenswerterweise ein Glasfaser-verstärkendes Material, ein Mineralfüllstoff, Talk, Lehm, Ton, Mika, Silica, eine gemahlene oder flockige Glas- oder Carbonfaser.

[0062] Vorzugsweise wird eine Glasfaser oder ein faserartiges Glas als ein verstärkendes Material bei den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet. Für Zusammensetzungen, die letztendlich für elektrische Verwendungen verwendet werden, ist es bevorzugt, faserartige Glasfilamente zu verwenden, die Borosilikatglas umfassen, das relativ Natrium-frei ist. Dieses ist als „E-Glas“ bekannt. Die Filamente werden durch Standardverfahren, beispielsweise durch Dampf- oder Luftblasen, Flammblasen und mechanisches Ziehen, hergestellt. Die bevorzugten Filamente für die Kunststoffverstärkung werden durch mechanisches Ziehen hergestellt. Die Filamentdurchmesser reichen vorzugsweise von ungefähr 3 bis 30 Mikrons.

[0063] Die Länge der Glasfilamente und ob sie zu Fasern gebündelt sind und die Fasern wiederum zu Gar-

nen, Seilen oder Vorgarnen gebündelt sind, oder zu Vlies gewoben sind, oder ob nicht, sind für die Erfindung auch nicht entscheidend. Jedoch ist es bei der Herstellung der Formmassen zweckmäßig, faserartiges Glas in der Form geschnittelter Stränge mit einer Länge von ungefähr 1/8" bis ungefähr 1/2" zu verwenden. In den aus den Zusammensetzungen geformten Artikeln wird man andererseits sogar kürzeren Längen begegnen, weil während dem Vermischen eine beachtliche Fragmentierung auftreten wird.

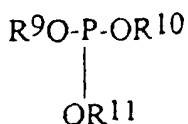
[0064] Bei anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können die Zusammensetzungen weiterhin Schlagzähmodifizierer umfassen. Besonders nützliche Schlagzähmodifizierer schließen im allgemeinen kautschukartige Schlagzähmodifizierer ein. Diese sind den Fachleuten im Stand der Technik bestens bekannt und jeder von ihnen, der normalerweise mit Polyesterharzen verwendet wird, kann hierin verwendet werden.

[0065] Die bevorzugten Schlagzähmodifizierer umfassen im allgemeinen ein acrylisch- oder methacrylisch-gepfropftes Polymer eines konjugierten Diens oder eines Acrylat-Elastomers, alleine oder mit einer vinylaromatischen Verbindung copolymerisiert. Kern-Schale-Polymere des Typs, die von Rohm & Haas, beispielsweise unter der Marke Acryloid® erhältlich sind, sind besonders nützlich. Im allgemeinen enthalten diese Schlagzähmodifizierer Einheiten, die von Butadien oder Isopren, alleine oder in Kombination mit einer vinylaromatischen Verbindung, oder von Butylacrylat, alleine oder in Kombination mit einer vinylaromatischen Verbindung, abgeleitet sind. Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform wird der Schlagzähmodifizierer ein Zweistufen-Polymer mit einem kautschukartigen Kern auf der Basis von entweder Butadien oder Butylacrylat und eine zweite Stufe, die von Methylmethacrylat alleine oder in Kombination mit Styrol polymerisiert wurde, umfassen. In der ersten Stufe liegen auch vernetzende und/oder Pfropf-vernetzende Monomere vor. Beispiele der vernetzenden Monomere schließen 1,3-Butylendiacylat, Divinylbenzol und Butylendimethacrylat ein. Beispiele der Pfropf-vernetzenden Monomere sind Allylacrylat, Allylmethacrylat und Diallylmalat.

[0066] Weitere bevorzugte Schlagzähmodifizierer sind von dem Typ, der in US-Patent Nr. 4,292,233 offenbart wird. Diese Schlagzähmodifizierer umfassen im allgemeinen einen relativ hohen Anteil einer Butadien-Polymer-gepfropften Basis, auf welche Acrylnitril und Styrol gepfropft wurde.

[0067] Andere geeignete Schlagzähmodifizierer umfassen Ethylenvinylacetat, Ethylenethylacrylat-Copolymere, SEBS (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol) und SBS (Styrol-Butadien-Styrol)-Blockcopolymere, EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer) und EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk)-Copolymere, usw. Alle diese Schlagzähmodifizierer sind dem Fachmann im Stand der Technik bestens bekannt und sind kommerziell erhältlich.

[0068] Bei den thermoplastischen Zusammensetzungen, die einen Polyester und ein Polycarbonatharz enthalten, ist es bevorzugt, ein Stabilisatormaterial zu verwenden. Typischerweise werden derartige Stabilisatoren mit einer Menge von 0,01–10 Gew.-% und bevorzugt mit einer Menge von 0,05–2 Gew.-% verwendet. Die bevorzugten Stabilisatoren schließen eine effektive Menge eines sauren Phosphatsalzes, eines Säure-, Alkyl-, Aryl- oder eines gemischten Phosphits mit mindestens einem Wasserstoff oder einer Alkylgruppe, eines Gruppe IB oder eines Gruppe IIB-Metallphosphatsalzes, einer Phosphoroxosäure, eines Metallsäure-Pyrophosphates oder einer Mischung davon ein. Die Eignung einer bestimmten Verbindung zur Verwendung als Stabilisator und die Bestimmung der als Stabilisator zu verwendenden Menge kann leicht ermittelt werden, indem man eine Mischung der Polyesterkomponente, des Polycarbonates mit und ohne der jeweiligen Verbindung herstellt und die Wirkung auf die Schmelzviskosität oder die Farbstabilität oder die Bildung von Mischpolymeren ermittelt. Die Säurephosphatsalze schließen Natriumdihydrogenphosphat, Monozinkphosphat, Kaliumhydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphat und ähnliche ein. Die Phosphite können von der Formel sein:



wobei R^9 , R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R^9 , R^{10} und R^{11} Wasserstoff oder Alkyl ist.

[0069] Die Phosphatsalze eines Gruppe IB oder Gruppe IIB-Metalls schließen Zinkphosphat, Kupferphosphat und ähnliche ein. Die Phosphor-Oxosäuren umfassen phosphorige Säure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder hypophosphorige Säure.

[0070] Die Polysäure-Pyrophosphate der Formel:



wobei M ein Metall ist, wobei x eine Zahl im Bereich von 1 bis 12 ist und wobei y eine Zahl im Bereich von 1 bis 12 ist, wobei n eine Zahl von 2 bis 10 ist, wobei z eine Zahl von 1 bis 5 ist und wobei die Summe von $(xz) + y$ gleich $n + 2$ ist.

[0071] Diese Verbindungen beinhalten $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{KNaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Die Partikelgröße des Polysäure-Pyrophosphates sollte weniger als 75 Mikrons, vorzugsweise weniger als 50 Mikrons und insbesondere weniger als 10 Mikrons, sein.

[0072] Die Menge der flammhemmenden Additive sollte in einer Menge vorliegen, die mindestens dazu ausreicht, die Brennbarkeit des Polyesterharzes vorzugsweise auf eine UL94 V-0-Beurteilung zu reduzieren. Die Menge wird mit der Art des Harzes und mit der Effizienz des Additivs variieren. Im allgemeinen wird die Menge des Additivs jedoch 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, sein. Ein bevorzugter Bereich wird von ungefähr 5 bis 15% sein. Typische, halogenierte, aromatische Flammhemmer umfassen Tetrabrombisphe-nol A-Polycarbonat-Oligomer, Polybromphenylether, bromiertes Polystyrol, bromierte BPA-Polyepoxid, bromierte Imide, bromiertes Polycarbonat, Polyhaloarylacrylat, Polyhaloarylmethacrylat oder Mischungen davon. Polyhaloarylacrylat wird bevorzugt, wobei Polypentabrombenzylacrylat am meisten bevorzugt wird. PBB-PA war eine Zeit lang bekannt und ist ein wertvolles flammhemmendes Material, welches bei einer Anzahl von synthetischen Harzen nützlich ist. PBB-PA wird durch Polymerisation von Pentabrombenzylacrylatester (PBB-MA) hergestellt. Das PBB-PA-polymere, flammhemmende Material wird während der Verarbeitung in das synthetische Harz eingearbeitet, um die flammhemmenden Eigenschaften zu verleihen.

[0073] Beispiele anderer geeigneter Flammhemmer sind bromierte Polystyrole, wie beispielsweise Polydibromstyrol und Polytribromstyrol, Decabrombiphenylethan, Tetrabrombiphenyl, bromierte Alpha-, Omega-Alkylen-bis-phthalimide, beispielsweise N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, oligomere, bromierte Carbonate, insbesondere Carbonate, die sich von Tetrabrombisphenol A ableiten, welche, falls gewünscht, mit Phenoxy-Resten oder mit bromierten Phenoxy-Resten endverkappt sind oder bromierte Epoxyharze. Andere aromatische Carbonat-Flammhemmer werden im US-Patent 4,636,544 von Hepp beschrieben.

[0074] Die Flammhemmer werden typischerweise mit einem Synergist, insbesondere mit anorganischen Antimonverbindung, verwendet. Derartige Verbindungen sind weithin erhältlich oder können auf bekannte Weise hergestellt werden. Typische, anorganische Synergist-Verbindungen schließen Sb_2O_5 , SbS_3 und ähnliche ein. Besonders bevorzugt wird Antimontrioxid (Sb_2O_3). Synergist-Verbindungen, wie beispielsweise Antimonoxide, werden typischerweise mit ungefähr 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gew.-% des Harzes in der endgültigen Zusammensetzung, verwendet.

[0075] Die endgültige Zusammensetzung kann auch Harze vom Polytetrafluorethylen (PTFE)-Typ oder Copolymere enthalten, die verwendet werden, um das Tropfen bei flammhemmenden Thermoplasten zu reduzieren. Vorzugsweise werden andere Inhaltsstoffe in kleinen Mengen, typischerweise mit weniger als 5 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung, verwendet, und umfassen Stabilisatoren, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe „Nucleants“, Antioxidantien und UV-Absorber.

[0076] Artikel, die aus den formulierten Harzen geformt werden, insbesondere spritzgegossene Einhausungen, sind für die Verwendung in elektrischen Kommunikationsgeräten, wie beispielsweise Kabelverbindungen, Telefonen, Computer, Video, usw. und Netzwerk-Schnittstellengeräten für Wohnviertel, kommerzielle Verwendung und industrielle Verwendung geeignet.

[0077] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung bestimmter Zusammensetzungen innerhalb des Bereiches der Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Teile Gewichtsteile.

Beispiele 1–5 und Vergleichsbeispiele A, B, C

[0078] Die experimentellen Blends wurden in einem 30 mm Doppelschneckenextruder bei 300 Upm und einer Verarbeitungstemperatur von ungefähr 250°C bis 265°C schmelzvermischt. Das Spritzgießen der Testprüfkörper wurde bei 260°C (500°F) Schmelzetemperatur vervollständigt und die Formtemperatur war 66°C (150°F).

[0079] Die Brennbarkeitstests wurden mit dem Verfahren von dem Underwriter Laboratory Bulletin 94 mit dem Titel „Combustion Tests for Classification of Materials, UL-94“ (Verbrennungstests zur Materialklassifizierung, UL-94) durchgeführt. Gemäß diesem Verfahren werden die Materialien auf der Basis der Testergebnisse, die für zehn Proben erhalten wurden, entweder als UL-94 V-0, UL-94 V-1 oder UL-94 V-2 klassifiziert. Die Kriterien für jede dieser Brennbarkeitsklassifizierungen gemäß UL-94 sind, kurz gesagt, wie folgt:

V-0: Die mittlere Brenn- und/oder Glimmzeit nach Entfernen der entzündenden Flamme sollte 5 Sekunden nicht übersteigen und keine der Proben sollte Partikeltröpfchen bilden, die absorbierende Baumwolle entzünden.
 V-1: Die mittlere Brenn- und/oder Glimmzeit nach Entfernen der entzündenden Flamme sollte 25 Sekunden nicht übersteigen und keine der Proben sollte Partikeltröpfchen bilden, die absorbierende Baumwolle entzünden.
 V-2: Die mittlere Brenn- und/oder Glimmzeit nach Entfernen der entzündenden Flamme sollte 25 Sekunden nicht übersteigen und die Proben können Partikeltröpfchen bilden, die absorbierende Baumwolle entzünden.

[0080] Die mechanischen Eigenschaften wurden unter Verwendung der ASTM-Tests D256 (Izod), D638 (Reisfestigkeit und -dehnung), D790 (Biegefestigkeit und Modulus), D 3763 (biaxiale Schlagzähigkeit oder Schlagzähigkeit nach dem „instrumented impact“ Verfahren, auch mit einer gerippten Probe) und G26 (Witterungsbeständigkeit).

[0081] Die Siloxan-Copolycarbonate, die mit Glycidylester-Schlagzähmodifizierer zur Erhöhung der Witterungsbeständigkeit verbunden waren, Beispiele 1–5, zeigten eine Beibehaltung der Schlagduktilität bei –20°C nach 4320 Stunden Xenonbogen-Exposition. Im Gegensatz dazu verloren Blends des Vergleichsbeispiels A mit MBS-Modifizierer die –20°C-Duktilität nach 360 Stunden Exposition. Die ternären PBT/PC/Siloxan-PC-Blendzusammensetzungen zeigen eine gute Beibehaltung der Schlagzähigkeit nach Xenonbogen beschleunigter Bewitterung gemäß ASTM G26. Siehe Schlagenergie (ft-lb) Nm –20°C (G26/4320h UV) von (6,1) 8,3 (7,0) 9,5 (7,8) 10,6 (6,9) 9,4 und (7,3) 9,9 für die Beispiele 1 bis 5 der vorliegenden Erfindung verglichen mit (1,4) 1,9 für das Vergleichsbeispiel A. Für diese Beispiele der Erfindung wurde UL 94 bestanden. Eine verbesserte Witterungsstabilität wurde erreicht, ohne dass vorteilhafte mechanische Eigenschaften, Verarbeitungs-, Schrumpf-, Formbeständigkeitseigenschaften geopfert wurden. Die Schlagenergie wurde unter Verwendung eines biaxialen Schlages auf einen einzelnen bewitterten Chip (single weatered chip) gemessen. Siehe Schmelzviskosität $MV@250^{\circ}\text{C } 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (poise), D3763 (biaxiale Schlagzähigkeit oder Schlagzähigkeit nach dem „instrumented impact“ Verfahren) DYN@–20°C, gekerbte Schlagzähigkeit (NI), Biegemodul, Biegefestigkeit, Zugbruch, Streckgrenze und Streckdehnung, wie dargestellt. Der Rippenschlagtest wurde auf einer 10,16 cm (4 inch) Scheibe mit einer Rippe im Zentrum unterhalb des Auftreffpunktes durchgeführt. Dies ist anspruchsvoller als der Standardschlagtest.

[0082] Weitere Eigenschaften des M zum Erreichen von Chemikalienresistenz gegenüber acht Bellcore-Chemikalien, d.h. CRC 226 Wasser, WD-40 Walter, Rainbow 4353 Wasp & Ant Spray, 3% Schwefelsäure, 0,2 N Natriumhydroxid, Kerosin. Die Beispiele 1–5 zeigten eine gute Chemikalienresistenz gegenüber den Bellcore-Chemikalien.

Vergleichsbeispiele

	Beispiel A	Beispiel B	Beispiel C
PBT (Gew.)	39,7	37,4	36
PC (Gew.)	34,9	36,2	44,6
MBS (Gew.)	8	—	—
Siloxan-PC (Gew.)	—	14	—
— (36 Gew.-% D50)			
Lotader	2	—	4
EVA (Gew.)	2	2	2
PTFE (Gew.)	0,25	0,25	0,25
Br-Acrylat (Gew.)	8	6	8
Sb ₂ O ₃ -EVA (Gew.)	4	3	4
MZP (Gew.)	0,15	0,15	0,15
Phosphit 168 (Gew.)	0,2	0,2	0,2
Irganox 1076 (Gew.)	0,2	0,2	0,2
Tinuvin 234 (Gew.)	0,6	0,6	0,6
Schlagenergie (ft- lb) Nm -20°C (G26/0 h UV)	(8,7) (100%) 12	—	—
Schlagenergie (ft- lb) Nm -20°C (G26/360 h UV)	(1,4) (0%) 1,9	—	—
MV @ 250°C (Poise) 10 ⁻¹ Pa s	31809	21305	28646
DYN @ 23C (ft- lb) Nm	(32,5) (100%) 44	(28,0) (100%) 38	(34,0) (100%) 46

DYN @ -20C (ft-lb) Nm	(31,4) (100%) 43	32,2 (0%) 44	—
DYN @ -30C (ft-lb) Nm	(35,9) (60%) 49	—	(38,2) (100%) 52
DYN @ -40C (ft-lb) Nm	(35,7) (20%) 48	(34,2) (0%) 46	(41,6) (80%) 56
NI @ 23C (ft-lb/in) J/m	(13,0) (100%) 69,3	(12,9) (100%) 688	(14,6) (100%) 778
NI @ -20C (ft-lb/in) J/m	(12,9) (100%) 688	(5,8) (20%) 309	(5,6) (0%) 298
NI @ -30C (ft-lb/in) J/m	—	(5,0) (0%) 267	—
NI @ -40C (ft-lb/in) J/m	(4,8) (0%) 256	—	—
Rippen-DYN @ 23C (ft-lb) Nm	(30,2) (100%) 41	(21,8) (100%) 30	(28,0) (100%) 38
Rippen-DYN @ -20C (ft-lb)	(21,0) (0%) 28	(11,0) (60%) 15	(24,7) (20%) 33
Rippen-DYN @ -40C (ft-lb)	(18,7) (0%) 25	(5,1) (0%) 7	(7,9) (0%) 11
Biegemodul (psi) MPa	(268000) 1848	(321500) 2217	(308400) 2126
Biegefestigkeit (psi) MPa	(9764) 67	(12070) 83	(11480) 79
Zugbruch (psi) MPa	(5904) 41	(4744) 33	(7960) 55
Streckgrenze (psi) MPa	(6576) 45	(8099) 56	(7631) 53
Streckdehnung (%)	82	14,3	120,6

Beispiele der Erfindung:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
PBT (Gew.)	40	35,8	36	35,6	36,3
PC (Gew.)	30	34,8	37,6	32	35,3
Siloxan-PC (Gew.)	18	14	10	18	14
— (36 Gew.-% D50)					
Lotader	2	3	4	2	2
EVA (Gew.)	2	2	2	2	2
PTFE (Gew.)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Br-Acrylat (Gew.)	7	6	6	6	6
Sb2O3-EVA (Gew.)	3,5	3	3	3	3
MZP (Gew.)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Phosphit 168 (Gew.)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox 1076 (Gew.)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tinuvin 234 (Gew.)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Schlagenergie (ft- lb) Nm -20°C (G26/0 h UV)	(7,1) (100%) 9,6	(9,2) (100%) 12,5	(9,3) (100%) 12,6	(9,5) (100%) 12,9	(9,5) (100%) 12,9
Schlagenergie (ft- lb) Nm -20°C (G26/1080 h UV)	—	(7,9) (100%) 10,7	(9,7) (100%) 13,2	(7,4) (100%) 10	(7,9) (100%) 10,7
Schlagenergie (ft- lb) Nm -20°C (G26/2160 h UV)	(6,1) (100%) 8,3	(7,2) (100%) 9,7	(7,4) (100%) 10	(7,0) (100%) 9,5	(7,4) (100%) 10

Schlagenergie (ft-lb) Nm -20°C (G26/3240 h UV)	(6,1) (100%) 8,3	(7,4) (100%) 10,0	(6,9) (100%) 9,4	(6,3) (100%) 8,5	(6,8) (100%) 9,2
Schlagenergie (ft-lb) Nm -20°C (G26/4320 h UV)	(6,1) (100%) 8,3	(7,0) (100%) 9,5	(7,8) (100%) 10,6	(6,9) (100%) 9,4	(7,3) (100%) 9,9
UL 94 V-0 62 Mil	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
MV @ 250°C (Poise) 10 ⁻¹ Pa s	17758	28311	28967	26550	27686
DYN @ 23C (ft-lb) Nm	(26,6) (100%) 36,1	(29,8) (100%) 40,4	(33,2) (100%) 45,0	(29,0) (100%) 39,3	(31,0) (100%) 42,0
DYN @ -20C (ft-lb) Nm	(30,6) (20%) 41,5	(33,1) (100%) 44,9	(33,9) (100%) 46,0	(33,0) (100%) 44,8	(34,3) (100%) 46,5
DYN @ -30C (ft-lb) Nm	(30,3) (40%) 41,1	(34,1) (100%) 46,2	(37,0) (100%) 50,2	(31,8) (80%) 43,1	(34,3) (100%) 46,5
DYN @ -40C (ft-lb) Nm	(25,2) (0%) 34,6	(33,2) (100%) 45,0	(36,4) (100%) 49,4	(34,3) (0%) 46,5	(37,0) (20%) 50,2
NI @ 23C (ft-lb/in) J/m	(12,7) (100%) 677	(14,0) (100%) 746	(13,3) (100%) 709	(13,6) (100%) 725	(14,2) (100%) 757
NI @ -20C (ft-lb/in) J/m	(6,8) (40%) 362	(12,0) (100%) 640	(12,3) (100%) 656	(11,6) (100%) 618	(11,7) (100%) 624
NI @ -30C (ft-lb/in) J/m	(4,7) (0%) 251	(10,0) (100%) 533	(6,0) (0%) 320	(9,0) (80%) 480	(6,1) (0%) 325
NI @ -40C (ft-lb/in) J/m	(3,4) (0%) 181	(4,9) (0%) 261	(5,0) (0%) 267	(5,1) (0%) 272	(4,9) (0%) 261

Rippen-DYN @ 23C (ft-lb) Nm	—	(30,3) (100%) 41,0	(27,8) (100%) 37,7	(26,8) (100%) 36,3	(27,3) (100%) 37,0
Rippen-DYN @ - 20C (ft-lb) Nm	—	(24,7) (0%) 33,5	(23,9) (0%) 32,4	(22,9) (0%) 31,1	(28,5) (20%) 38,6
Rippen-DYN @ - 40C (ft-lb) Nm	—	(32,7) (0%) 44,3	(30,6) (0%) 41,5	(27,8) (0%) 37,7	(26,0) (0%) 35,3
Biegemodul (psi) MPa	—	(285150) 1966	(276800) 1908	(28600) 197	(293500) 2023
Biegefestigkeit (psi) MPa	—	(10475) 72	(10100) 70	(10540) 73	(10850) 75
Zugbruch (psi) MPa	(5280) 36	(6345) 44	(6150) 42	(6231) 43	(6541) 45
Streckgrenze (psi) MPa	(7201) 50	(7082) 49	(6838) 47	(7151) 49	(7325) 51
Streckdehnung (%)	17,9	81	77	76	85,2
HDT @ 66 psi (C)	—	111	113	—	—
HDT @ 264 psi (C)	—	82,6	81,4	87	83,6

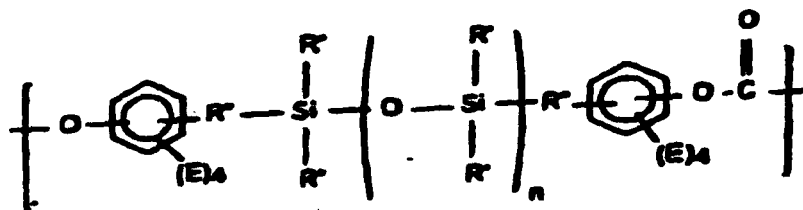
PBT	Poly-1,4-butylenterephthalat, VALOX® Harz von General Electric Company
PC	Bisphenolpolycarbonat Lexan® Harz von General Electric Company
MBS	(Gew.) Butadien-Styrol-Methylmethacrylat Kern-Schale-Kautschuk-Schlagzähmodifizierer EXL3691 von Rohm und Haas Company
Siloxane-PC	Eugenol-verkapptes Siloxanopolycarbonat, D + 50 und 36 Gew.-% Siloxan (C9030B Pulver) von GE Silicones component der General Electric Company
Lotader®	Modifizierer AX8900 von Elf Atochem enthält 67% Ethylen, 25% Methylacrylat, und 8% Glycidylmethacrylat
EVA	Ethylenvinylacetat
PTFE	Polytetrafluoroethylen-Konzentrat, 20% in Polycarbonatpulver
Br-Acrylat	Polypentabrombenzylacrylat Mw 15,000
Sb203-EVA	Konzentrat von Antimonoxid in Ethylenvinylacetat 85% Sb203 und 15% olefinisches Bindemittel
MZP	Zinkphosphatdihydrat
Phosphit 168	Irgafos 168 Tris-2,4-di-t-butylphenyl-phosphit, Ciba Geigy Co.
Irganox® 1076	Antioxidans, Ciba-Geigy Company
Tinuvin® 234	Benzotriazol UV Stabilisator von Ciba-Geigy Company
()-%	Proben mit duktilem Bruch getestet
HOT	Formbeständigkeitstemperatur
66 psi	= 455 KPa
264 psi	= 1820 KPa

Patentansprüche

1. Eine modifizierte flammhemmende Formharzzusammensetzung mit verbesserten Witterungsbeständigkeitseigenschaften umfassend einen Polyester- und Polycarbonatblend mit einem Organopolysiloxan-Polycar-

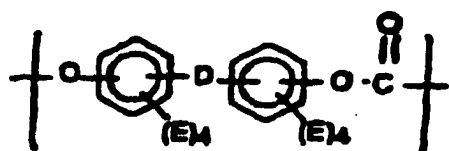
bonat-Copolymer und einem Glycidylesterschlagzähigkeitsmodifizierungspolymer, welches Wiederholungsmonomereinheiten aufweist, die sich von einem oder mehreren Glycidylestern einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure ableiten, zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit und eine flammhemmende Menge eines halogenierten Flammhemmers.

2. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan-Polycarbonat-Copolymer Organopolysiloxanblöcke umfasst, welche Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel haben



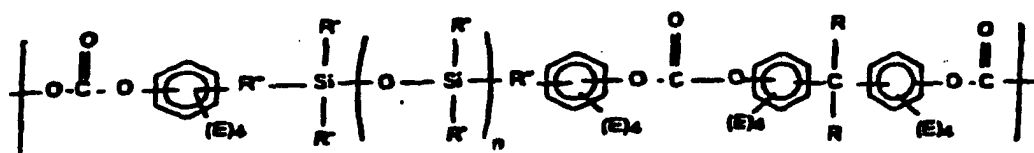
worin R' ein Element ist ausgewählt aus der Klasse von monovalenten Kohlenwasserstoffresten, halogenierten monovalenten Kohlenwasserstoffresten und Cyanoalkylresten; E unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, niederen Alkylen, Alkoxyresten, Aryl und Alkylaryl, Halogenresten und Mischungen daraus, und R'' ein divalenter Kohlenwasserstoffrest ist und n zwischen etwa 10 und etwa 120 ist.

3. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan-Polycarbonat-Copolymer Polycarbonatblöcke umfasst, die Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formeln haben:



und D ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest, der zwischen 1–15 Kohlenstoffatomen enthält; -S-, -SO-, -S(O)₂ oder -O- ist.

4. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan-Polycarbonat-Copolymer Organosiloxan-Polycarbonatblöcke umfasst, welche Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel haben:



worin R', R'', E und n wie in Anspruch 2 definiert sind.

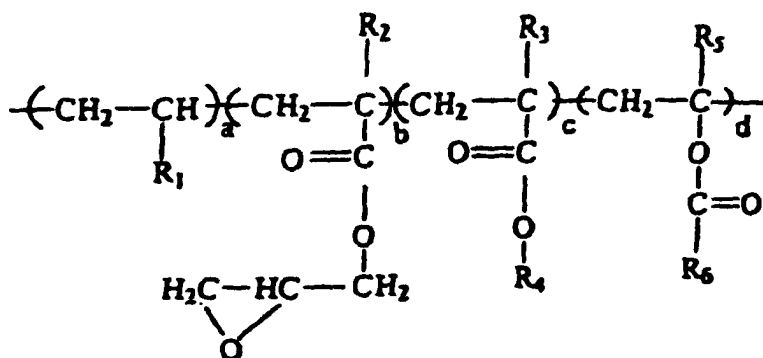
5. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass E unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Halogen.

6. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Glycidylesterschlagzähmodifizierer erste Wiederholungseinheiten aufweist, die sich von einem oder mehreren Glycidylestermonomeren ableiten und zweite Wiederholungseinheiten, die sich von einem oder mehreren α -Olefinenmonomeren ableiten.

7. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Glycidylesterschlagzähmodifizierer zwischen 0,5 und 10 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung ausmacht.

8. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Glycidylesterschlagzähmodifizierer ein statistisches Copolymer ist, das eine relative Zusammensetzung

gemäß der Strukturformel hat:



worin: R_1 H, Alkyl oder Aryl ist; R_2 , R_3 und R_5 jeweils unabhängig H oder (C_1-C_6) Alkyl sind, R_4 und R_6 jeweils unabhängig Alkyl oder Aryl sind; $a + b + c = 100$; a zwischen 50 und 99,5 ist; b von 0,5 bis 25 ist; c von 0 bis 50 ist; und d von 0 bis 50 ist.

9. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Flammhemmer ein halogeniertes Epoxy, Poly(haloarylmethacrylat), halogeniertes Polystyrol oder ein Poly(haloarylacrylat) Flammhemmer ist.

10. Eine flammhemmende Formharzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Flammhemmer ein Polybromobenzylacrylatflammhemmer ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen