

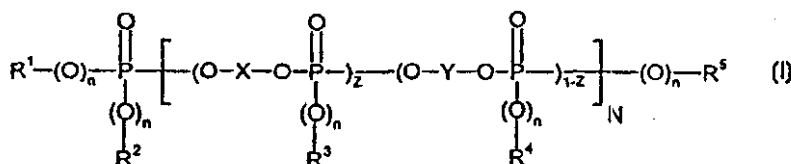
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/523, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29476 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08412 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1999 (04.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 53 108.7 18. November 1998 (18.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). STÖLTING, Jörn [DE/DE]; Roggendorfstrasse 69, D-51061 Köln (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FLAME RESISTANT THERMOSTABLE POLYCARBONATE ABS MOULDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE WÄRMEFORMBESTÄNDIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN



(57) Abstract

The invention relates to a thermoplastic moulding compound containing at least two components chosen from the group of aromatic poly(ester)carbonates, graft polymers of one or more vinyl monomers on one or more graft bases with a glass transition temperature <10 °C, a thermoplastic vinyl (co)polymer and a polyalkylene terephthalate; and 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound of general formula (I).

(57) Zusammenfassung

Thermoplastische Formmasse, enthaltend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Poly(ester)carbonate, Pfropfpolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren auf eine oder mehrere Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur <10 °C, thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylenterephthalat sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige wärmeformbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und ein gutes Verarbeitungsverhalten aufweisen.

US-A 5 061 745 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und Monophosphat. Diese Mischungen zeigen zwar ein gutes Fließverhalten, wegen der stark weichmachenden Wirkung der Monophosphate ist die Wärmeformbeständigkeit oft nicht ausreichend.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Ppropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können. Durch die Anwesenheit der monomeren Phosphate kann häufig nicht das geforderte Niveau der Wärmeformbeständigkeit erreicht werden.

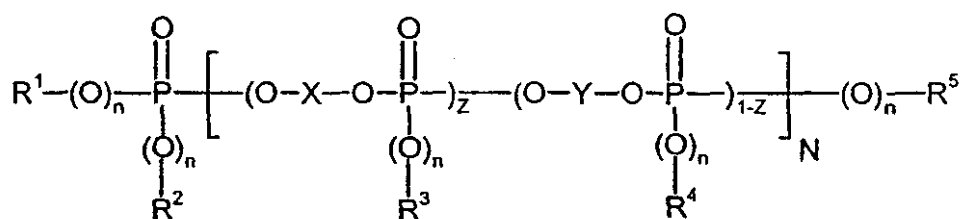
EP-A 747 424 beschreibt die Verwendung einer Kombination von Phosphat mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2 000 und von Phosphat mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2 300 bis 11 000 als Flammenschutzmittel in thermoplastischen Harzen, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden.

In EP-A-0363608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Inneren von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit neben gutem Verarbeitungsverhalten aufweisen. Mit dieser Eigenschaftskombination eignen sich die Materialien besonders für Gehäuse im Bereich stromführender Teile, da dann mit einer hohen thermischen Belastung zu rechnen ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen, die sich im Aufbau durch verschiedene Struktureinheiten auszeichnen, flammwidrige Formmassen erhalten werden, die Formkörpern mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau und einer herausragenden Wärmeformbeständigkeit bei gutem Verarbeitungsverhalten, ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Poly(ester)carbonate, Pfropfpolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren auf eine oder mehrere Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylenterephthalat sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

5 z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

 n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

 N 0,5 bis 30 bedeuten.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

15 A) 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

 B) 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile, wenigstens eines Pffropfpolymerisats von

20 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

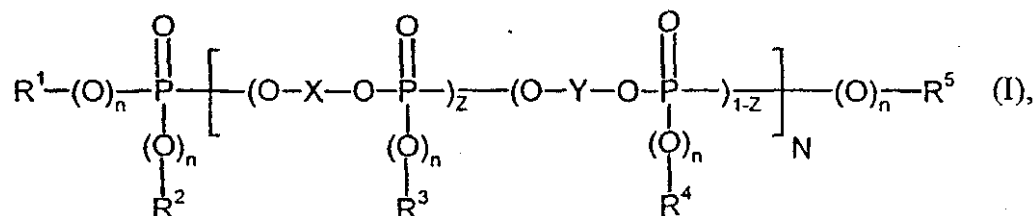
 B.2 5 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Pffropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 10^\circ\text{C}$, vorzugsweise 0°C , besonders bevorzugt $< -20^\circ\text{C}$,

25

 C) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25, Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat und/oder thermoplastisches Polyalkylenterephthalat

30

- D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

N 0,5 bis 30 bedeuten

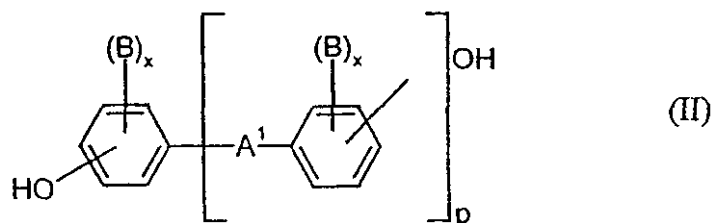
- E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience
Publishers, 1964, sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aroma-
tischer Polyester-carbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

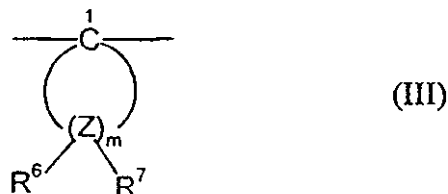
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von
Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
lsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

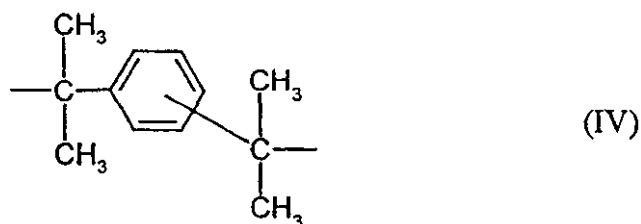


wobei

A¹ eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, welches mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, oder ein Rest der Formel



oder ein Rest der Formel (IV)



B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Benzyl,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R⁶ und R⁷ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl,

Z Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z

5

R⁶ und R⁷ gleichzeitig Alkyl sind.

10

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Diphenylphenol, Bisphenol-A, 2,4- Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

25

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-

butyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-
5 den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-% und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-
10 sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an $\geq$ drei-funktionellen Verbindun-
15 gen, beispielsweise solchen mit $\geq$ drei phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate als Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzu-
20 setzenden Diphenolen), Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise aus US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z.B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

25 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere an 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können
15 sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrechern auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

- Die aromatischen Polyester-carbonate können sowohl linear als auch in bekannter
25 Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

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

setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis-[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen.

Sowohl die Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Poly(ester)carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Poly(ester)carbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

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

Komponente B

Die erfindungsgemäß Komponente B stellt Pfropfpolymerisate dar. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren-erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thougened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate B umfassen Pfropfpolymerisate aus:

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C,

- Bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestem gepfropfte Grundlagen B.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestem, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (=US-PS 3 919 353) beschrieben sind.
- 10 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

- 15 Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind erhältlich durch Pfropfreaktion von
- α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat B, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaufgabe B.1 auf
- 20
- β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat B, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pfropfgrundlage B.2.
- 25

- Der Gelanteil der Pfropfgrundlage β beträgt im allgemeinen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats B.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm .
- 30

(Meth)-Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

5

Die Pfropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

10

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

15

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

τ . 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $< -20^{\circ}\text{C}$ als Pfropfgrundlage B.2 und

25

δ . 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfmonomere B.1.

30

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten poly-

merisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

5

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

10

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

15

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

20

Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage τ .

25

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage τ zu beschränken.

30

Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage τ dienen

können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

15

Die Pfropfpolymerisate B können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

20

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

25

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Komponente C

30

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

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind

5 (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie

10 z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat)

15 und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

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

20

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

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Masspolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)

25 zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2) sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethyl-

30

estern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäure-
5 reste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis
10 zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen
15 enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan
20 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS
30 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

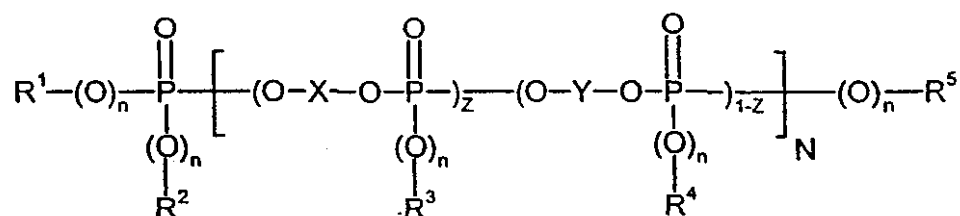
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel wenigstens eine Phosphorverbindung der Formel (I)



In der Formel haben die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X, Y, n, N und z die oben angegebene Bedeutung.

Die aromatischen Gruppen in der Definition von R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 können ihrerseits unabhängig voneinander mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

N steht für Werte von 0,3 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6. Bei Gemischen von Phosphorverbindungen kann N die obengenannten durchschnittlichen Werte annehmen. In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein. Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

X und Y in der Formel (I) sind jeweils verschieden und stehen für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Bevorzugte Reste leiten sich von Diphenolen gemäß Formel (II) ab.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Diphenylphenol, Bisphenol-A, 2,4- Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl und Dihydroxydiphenylsulfon.

5 Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (I), vorzugsweise mono- und/oder oligomeren Phosphaten der Formel (I), mit durchschnittlichen N-Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 werden als Komponente D besonders bevorzugt eingesetzt.

10 Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Mono-Phosphorverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die monomeren Phosphorverbindungen und/oder Mono-Phosphatverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von
15 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphatverbindungen gemischt.

Als Monophosphorverbindungen, d.h. $N = O$ kommen Verbindungen in Frage wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat,
20 Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

25

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie bzw. lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 179; Houben-Weyl, Methoden der Organischen chemie, Bd. 12/1,
30 S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177), indem zum Aufbau wenigstens 2 verschiedene Dihydroxyverbindungen, z.B. Bisphenole, Hydrochinon, eingesetzt werden.

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugt fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen (Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

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

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

5

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

10

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht ein.

15

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

20

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon 30 N angeboten.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe, Pigmente und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten. Als anorganische Verstärkungsmaterialien kommen Glasfasern, ggf. geschnitten oder gemahlen,

30

5 Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern in Frage. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von $<20\mu\text{m}$ in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eine polare Verbindung wenigstens eines der Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium als feinstverteiltes anorganisches Pulver enthalten. Vorzugsweise werden als polare Verbindung ein Oxid oder Hydroxid, vorzugsweise TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Eisenoxide, deren Mischungen und dotierte Verbindungen, besonders bevorzugt Böhmit oder TiO_2 mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $<200\text{ nm}$, vorzugsweise $0,1 - 100\text{ nm}$, besonders bevorzugt $1 - 50\text{ nm}$, eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können ein oder mehrere weitere, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittel enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel von Komponente D verschiedene Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen, wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, 25 Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Diese Flammenschutzmittel werden im allgemeinen in einer Menge bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamt-Formmasse) zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel, Nanopartikel sowie Antistatika und Verstärkungsmaterialien und Flammschutzmittel, werden hergestellt, indem man die
5 jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

10

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

15 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-
20 maschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

25

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massage-
30 geräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für

Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

5 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von Formteilen, wo besonders hohe Ansprüche an die Wärmeformbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

10 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

- 5 A1 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.
- 10 A2 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,202, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml

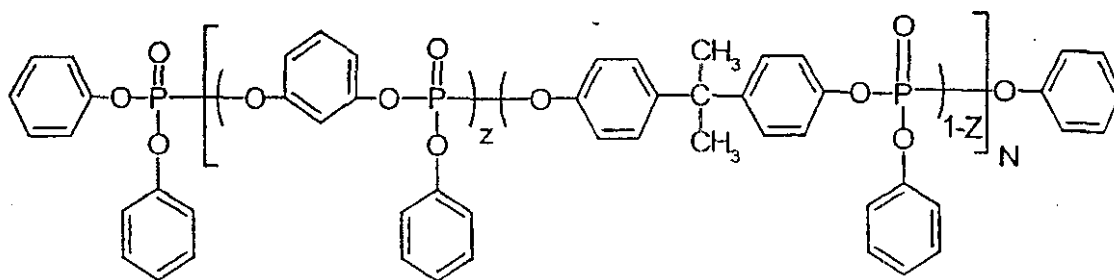
Komponente B

- 15 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20 Komponente C

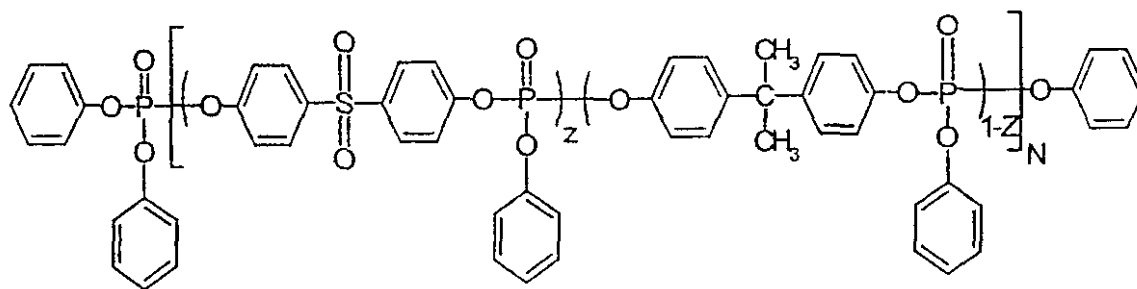
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

25

Komponente D**D 1**

5

$$Z = 0,5 \quad N = 1,2$$

D 2

10

$$Z = 0,5 \quad N = 1,1$$

D 3 (Vergleich)

15

m-Phenylene-bis(diphenyl)-phosphat, Fyrolflex RDP® der Firma Akzo.

Komponente E

20

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum

5 Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

Herstellung von E

10 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und
15 danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

10

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460.

15

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³, Massetemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bei Zimmertemperatur im Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung δ_x beträgt 0,2 - 2,4 %. Das Spannungsrißverhalten wird über den Bruch in Abhängigkeit der Vordehnung und der Expositionszeit beurteilt.

20

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

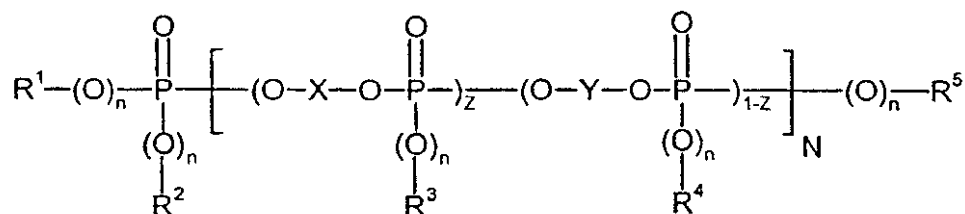
Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2	3
Vergleich			
Komponenten			
[Gew.-Teile]			
A 1	42,2	42,2	42,2
A 2	26,2	26,2	26,2
B	6,8	6,8	6,8
C	9,3	9,3	9,3
D 1	-	12,0	-
D 2	-	-	12,0
D 3	12,0	-	-
E	4,2	4,2	4,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften:			
Vicat B 120 [°C]	95	104	110
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	35	39	37
Schmelzviskosität bei 260°C/Scherrate 1000 cm ⁻¹ [Pa s]	130	127	132
ESC-Verhalten			
5min/2,0%	-	BR 1:52	-
5min/1,8%	BR 3:05	-	BR 5:00

Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen flammwidrigen Formmassen eine sehr günstige Eigenschaftskombination aus mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit, Kerbschlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit zeigen. Dies ist umso überraschender, da
5 trotz der z.T. deutlich höheren Wärmeformbeständigkeit die Schmelzeviskosität bei einer Verarbeitungstemperatur von 260°C nicht ansteigt, sondern auf dem Niveau des Vergleichsversuches bleibt. Dabei wird also deutlich, daß sich durch Einsatz von Phosphaten, die aus verschiedenen Struktureinheiten aufgebaut sind, verschiedene Eigenschaften wie mechanische oder thermische Eigenschaften gezielt verbessern
10 lassen, ohne daß es zu einer Verschlechterung des Verarbeitungsverhaltens kommt.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Poly(ester)carbonate, Pffropfpolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren auf eine oder mehrere Pffropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylterephthalat sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

Z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

N 0,5 bis 30 bedeuten

als einer weiteren Komponente.

2. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat

B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von

B.1 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

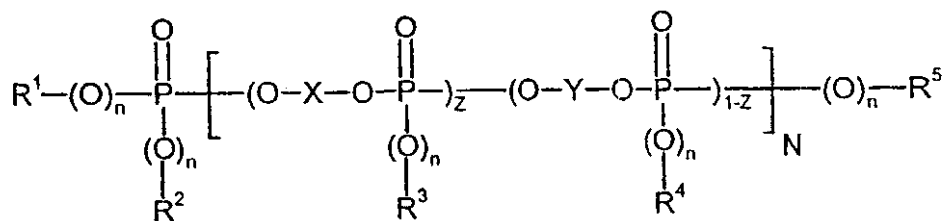
10

B.2 5 bis 95 Gew.-% einen oder mehrere Pfropfgrundlagen mit einer Glas-
umwandlungstemperatur $< -10^{\circ}\text{C}$,

15

C. 0 bis 50 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, und/oder
Polyalkyenterephthalat

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



20

worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30
25 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

5

z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

10

N 0,5 bis 30 bedeuten,

E 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Formmassenkomponenten 100 ergibt.

15

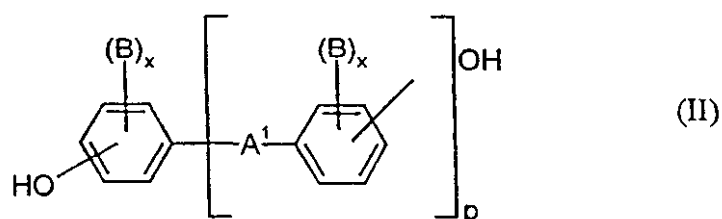
3. Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20 aufweist.

20

4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein Gemisch von Phosphorverbindungen mit durchschnittlichen Werten für N von 0,5 bis 10 sind.

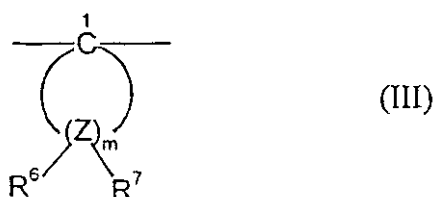
5. Formmassen nach Anspruch 1 bis 4, wobei in Formel (I) X und Y verschieden sind und sich von Diphenolen der Formel (II) ableiten:

25



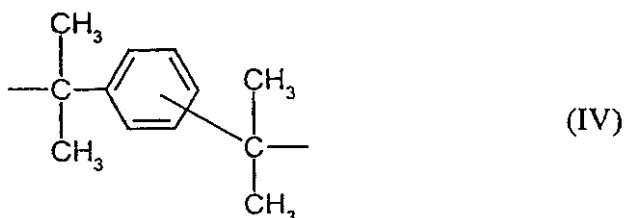
wobei

- 5 A¹ eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, welches mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, oder ein Rest der Formel



10

oder ein Rest der Formel (IV)



- 15 B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Halogen, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

- 20 p 1 oder 0 sind, und

R⁶ und R⁷ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

Z Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeuten,

5 mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z

R⁶ und R⁷ gleichzeitig Alkyl sind.

- 10 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin X und Y in Formel (I) verschieden sind und sich ableiten von Diphenolen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.
- 15 7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 0,01 bis 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren
- 20 Flammenschutzmittels enthalten.
8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D.
- 25 9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente B und 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D.

10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 5 11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium.
- 10 12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, anorganische Verstärkungsmaterialien, Nanopartikeln und/oder Antistatika enthalten.
- 15 13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Anmeldezeichen

PCT/EP 99/08412

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/523 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 829 517 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 18. März 1998 (1998-03-18) Seite 5, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 51; Tabelle 1 Seite 7, Zeile 37 - Zeile 40	1-14
X	EP 0 697 441 A (BAYER AG) 21. Februar 1996 (1996-02-21) Seite 9, Zeile 6 - Zeile 49; Ansprüche; Tabelle 1	1-14
X	EP 0 869 150 A (BASF AG) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) Seite 6, Zeile 11 - Zeile 54; Ansprüche 1-4,8,9; Tabelle 1 Seite 7, Zeile 53 - Seite 8, Zeile 17	1-6,8-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentleer 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08412

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0829517 A	18-03-1998	JP 8319406 A	03-12-1996
		US 5871570 A	16-02-1999
		WO 9637555 A	28-11-1996
EP 0697441 A	21-02-1996	DE 4429319 A	22-02-1996
		JP 8067810 A	12-03-1996
		US 5741838 A	21-04-1998
EP 0869150 A	07-10-1998	DE 19714003 A	08-10-1998

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/523

C08L 69/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813451.1

[43] 公开日 2001 年 12 月 12 日

[11] 公开号 CN 1326483A

[22] 申请日 1999.11.4 [21] 申请号 99813451.1

[30] 优先权

[32] 1998.11.18 [33] DE [31] 19853108.7

[86] 国际申请 PCT/EP99/08412 1999.11.4

[87] 国际公布 WO00/29476 德 2000.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.18

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·埃克尔 D·维特曼 J·斯特尔廷

M·佐贝尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

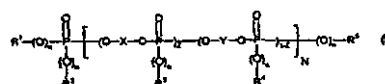
代理人 王景朝 周慧敏

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 阻燃、耐热的聚碳酸酯 - ABS 模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种热塑性模塑组合物,其中含有至少两种选自于芳香族聚(酯)碳酸酯、一种或多种乙烯基单体接枝到一种或多种玻璃化温度 < 10℃ 的接枝基料上形成的接枝聚合物、热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二酸亚烷基酯的组分;并含有 0.5 - 20 份(重量)的通式 (I) 的磷化合物。

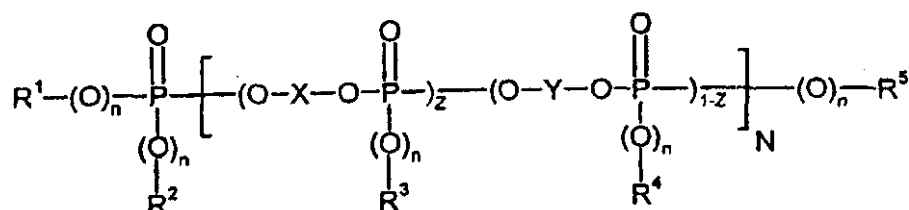


ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 热塑性模塑组合物，其中含有至少 2 种选自于芳香族聚（酯）碳酸酯、一种或多种乙烯基单体接枝到一种或多种玻璃化温度 $< 10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基料上形成的接枝聚合物、热塑性乙烯基（共）聚合物和聚对苯二酸亚烷基酯的组分和 0.5-20 份（重量）的通式（I）的磷化合物作为另一种组分



其中

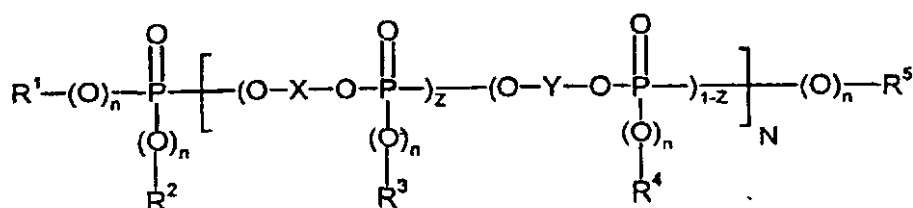
- 10 X 和 Y 代表具有 6-30 个碳原子的单或多-核芳香基，并且 X 和 Y 互不相同，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 相互独立地代表任选地被卤代的 C_1 - C_8 烷基，各任选地被卤素和/或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基，

- 15 Z 代表 0.05-0.95，优选 0.15-0.85，
n 相互独立地代表 0 或 1，优选 1，和
N 代表 0.5-30。

2. 热塑性模塑组合物，含有

- A. 5-95 份（重量）的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，
20 B. 0.5-60 份（重量）的由下述物质构成的接枝聚合物：
B.1 5-95%（重量）的一种或多种乙烯基单体，接枝到
B.2 5-95%（重量）的一种或多种玻璃化转变温度 $< -10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基料，
C. 0-50 份（重量）的热塑性乙烯基（共）聚合物和/或聚对苯二
25 酸亚烷基酯，
D. 0.5-20 份（重量）的通式（I）的磷化合物：



其中

X 和 Y 代表具有 6-30 个碳原子的单或多-核芳香基，并且 X 和 Y 互不相同，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 相互独立地代表任选被卤代的 C_1 - C_8 烷基，各任选被卤素和/或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基，

Z 代表 0.05-0.95，优选 0.15-0.85，

n 相互独立地代表 0 或 1，优选 1，并且

N 代表 0.5-30，

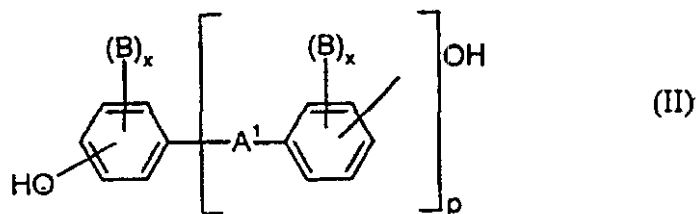
E. 0.05-5 份（重量）的氟化聚烯烃，

其中模塑组合物组分的总份数（重量）是 100。

3. 根据权利要求 1 的模塑组合物，其中所含式 (I) 的磷化合物的平均 N 值为 0.3-20。

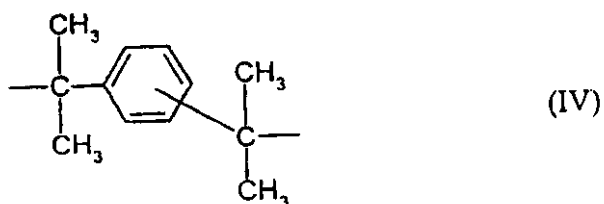
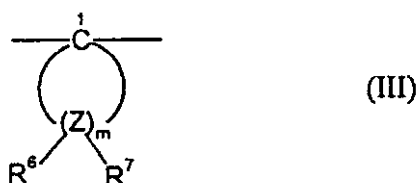
4. 根据权利要求 1 至 3 任一项的模塑组合物，其中所含式 (I) 的磷化合物是平均 N 值为 0.5-10 的磷化合物的混合物。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的模塑组合物，其中式 (I) 中的 X 和 Y 互不相同，并且从式 (II) 的二酚得到：



其中

A^1 为单键、 C_1 - C_5 亚烷基、 C_2 - C_5 (1,1-) 亚烷基、 C_5 - C_6 (1,1-) 亚环烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、 C_6 - C_{12} 亚芳基，其可以与任选地含有杂原子的其它芳环稠合，或式 (III) 或式 (IV) 的基团



B 相互独立地代表: C_1-C_8 烷基、卤素、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{12} 芳烷基,
 x 各相互独立地表示 0、1 或 2,

5 p 为 1 或 0, 和

R^6 和 R^7 可以对应每种 Z 进行单独地选择, 并且相互独立地代表氢
 或 C_1-C_6 烷基,

Z 代表碳, 和

m 代表 4-7 的整数,

10 条件是, 在至少一个 Z 原子上 R^6 和 R^7 同时是烷基。

6. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中式 (I) 中的 X
 和 Y 互不相同, 并得自于下述二酚: 氢醌、间苯二酚、4, 4'-二羟基联
 苯、二(羟苯基)- C_1-C_5 烷烃、二(羟苯基)- C_5-C_6 环烷烃、二(羟
 苯基)醚、二(羟苯基)亚砷、二(羟苯基)酮、二(羟苯基)砷和
 15 α, α' -二(羟苯基)-二异丙基苯, 及其母核被溴代和/或氯代的衍生
 物。

7. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中含有占模塑组合物
 总量 0.01-35% (重量) 的至少一种其它耐火剂。

8. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中含有 10-90 份
 20 (重量) 的组分 A、1-40 份 (重量) 的组分 B 和 1-18 份 (重量) 的
 组分 D。

9. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中含有 20-80 份

(重量)的组分 A、2-30 份(重量)的组分 B 和 2-15 份(重量)的组分 D。

10. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中接枝基料 B.2 为二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶或乙烯/丙烯/二烯橡胶。

5 11. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中含有非常精细分散的由元素周期表中 1-5 主族或 1-8 副族的元素与至少一种选自氧、硫、硼、碳、磷、氮、氢和硅的元素形成的化合物。

10 12. 根据上述权利要求任一项的模塑组合物, 其中含有至少一种选自稳定剂、颜料、脱模剂、流动助剂、无机增强材料、纳米粒子和/或抗静电剂的添加剂。

13. 上述权利要求任一项的模塑组合物在生产成型制品方面的用途。

14. 由权利要求 1-12 任一项的模塑组合物生产的成型制品。

说明书

阻燃、耐热的聚碳酸酯-ABS 模塑组合物

5 本发明涉及聚碳酸酯-ABS 模塑组合物，该组合物已用磷化合物进行过阻燃处理，具有优异的机械性能分布、高的热变形温度和好的加工性能。

US-A 5 061 745 描述了由芳香族聚碳酸酯、接枝聚合物和单磷酸酯形成的模塑组合物。虽然这类混合物具有好的流动性，但是单磷酸酯的高增塑性使混合物的热变形温度经常是不足的。

10 EP-A-0 640 655 描述了由芳香族聚碳酸酯、含有苯乙烯的共聚物和接枝聚合物形成的模塑组合物，该组合物可以用单体和/或低聚磷化合物进行阻燃处理。由于存在单体磷酸酯，因此经常不能达到要求的热变形温度水平。

15 EP-A-0 747 424 描述了将分子量分别为约 500-2,000 和约 2,300-11,000 的磷酸酯并用作为耐火剂在热塑性树脂中的应用，其中列举了大量的热塑性树脂。

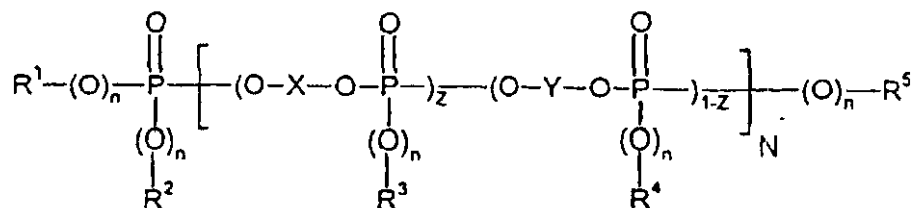
EP-A-0 363 608 描述了由芳香族聚碳酸酯、含有苯乙烯的共聚物或接枝共聚物和作为耐火添加剂的低聚磷酸酯形成的阻燃聚合物混合物。对于某些应用，如壳体组件内部的模塑制品，这类混合物的热变形温度经常是不足的。

因此，本发明的目的是制备兼具优异的热变形温度和好的加工性能的阻燃聚碳酸酯-ABS 模塑组合物。由于兼具这些性能，该材料特别适合于制造导电元器件的壳体，因为在这种场合高度受热是可以预见的。

25 现已惊异地发现，可以赋予成型制品以优异的机械性能分布、出色的热变形温度以及好的加工性能的阻燃模塑组合物，可以通过使用根据本发明的磷化合物得到，该磷化合物的特征在于其结构中具有不同的结构单元。

30 本发明涉及热塑性模塑组合物，其中含有至少 2 种选自于芳香族聚(酯)碳酸酯、一种或多种乙烯基单体接枝到一种或多种玻璃化温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基料上形成的接枝聚合物、热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二酸亚烷基酯的组分；并含有 0.5-20 份(重量)的通式

(I) 的磷化物:



其中

- 5 X 和 Y 代表具有 6-30 个碳原子的单核或多核芳香基, 并且 X 和 Y 互不相同,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别相互独立地代表任选被卤代的 C_1 - C_8 烷基, 各任选被卤素和/或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基,

- 10 z 代表 0.05-0.95, 优选 0.15-0.85,
n 相互独立地代表 0 或 1, 优选 1, 并且
N 代表 0.5-30.

本发明优选涉及的阻燃热塑性模塑组合物含有

- 15 A) 5-95、优选 10-90、更优选 20-80 份(重量)的芳香族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

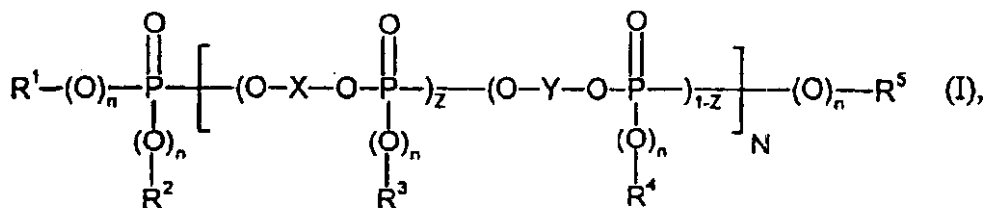
B) 1-60、优选 1-40、特别优选 2-30 份(重量)的至少一种接枝聚合物, 其是将

B.1 5-95, 优选 20-60%(重量)的一种或多种乙烯基单体接枝到

- 20 B.2 5-95, 优选 40-80%(重量)的一种或多种玻璃化温度 $< 10^\circ\text{C}$ 、优选 $< 0^\circ\text{C}$ 、特别优选 $< -20^\circ\text{C}$ 的接枝基料上得到的,

C) 0-50、优选 1-30、特别优选 2-25 份(重量)的热塑性乙烯基(共)聚合物和/或热塑性聚对苯二酸亚烷基酯,

D) 0.5-20、优选 1-18、特别优选 2-15 份(重量)的至少一种通式(I)的磷化合物:



其中

X 和 Y 代表具有 6-30 个碳原子的单核或多核芳香基，并且 X 和 Y 互不相同，

5 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别相互独立地代表任选被卤代的 C_1 - C_8 烷基，各任选被卤素和/或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_6 环烷基、 C_8 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基，

z 代表 0.05-0.95，优选 0.15-0.85，

n 相互独立地代表 0 或 1，优选 1，并且

N 代表 0.5-30.

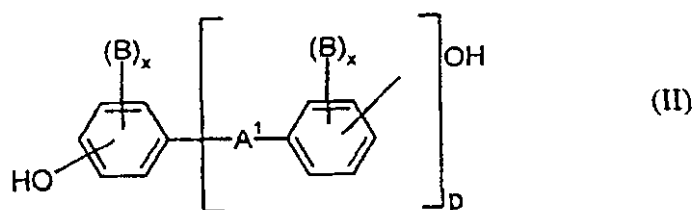
10 E) 0.05-5、优选 0.1-1、特别优选 0.1-0.5 份（重量）的氟化聚烯烃。

组分 A

根据本发明，适合的根据组分 A 的芳香族聚碳酸酯和/或芳香族聚酯碳酸酯，是文献中已知的或可以用文献中的已知方法进行制备（对于芳香族聚碳酸酯的制备可参见，如施耐尔（Schnell），“聚碳酸酯化学和物理”，内部科学（Interscience）出版社，1964，以及 DE-AS 1 495 626，DE-OS 2 232 877，DE-OS 2 703 376，DE-OS 2 714 544，DE-OS 3 000 610 和 DE-OS 3 832 396；对于芳香族聚酯碳酸酯的制备可参见，如 DE-OS 3 077 934）。

20 芳香族聚碳酸酯的制备是例如通过二酚与碳酸卤化物、优选光气和/或与芳香族二羧酸二卤化物、优选苯二酸二卤化物采用界面聚合法任选地使用链终止剂如单酚并且任选地使用三官能度或多于三官能度的支化剂如三酚或四酚反应来进行的。

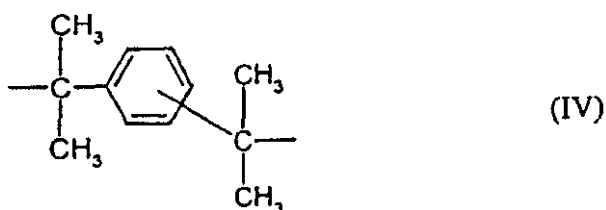
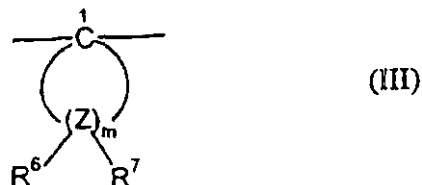
25 优选用于生产芳香族聚碳酸酯和/或芳香族聚酯碳酸酯的二酚是式（II）的化合物



其中

A' 为单键、C₁-C₅ 亚烷基 (alkylene)、C₂-C₅(1,1-) 亚烷基 (alkylene)、C₅-C₆(1,1-) 亚环烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-或 C₆-C₁₂ 亚芳基, 该基团可以与任选地含有杂原子的其它芳环稠合, 或式 (III) 或 (IV) 的基团

5



B 相互独立地代表: C₁-C₈ 烷基, 优选 C₁-C₄ 烷基, 特别优选甲基; 卤素, 优选氯和/或溴; C₆-C₁₀ 芳基, 优选苯基; C₇-C₁₂ 芳烷基; 或苯基-C₁-C₄ 烷基, 优选苄基,

10 x 各相互独立地表示 0、1 或 2,

p 为 1 或 0, 和

R⁶ 和 R⁷ 可以对应每种 Z 进行单独地选择, 并且相互独立地代表氢或 C₁-C₆ 烷基, 优选氢、甲基和/或乙基,

Z 代表碳, 和

15 m 代表 4-7 的整数, 优选 4 或 5,

条件是, 在至少一个 Z 原子上 R⁶ 和 R⁷ 同时是烷基。

20 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、二(羟苯基)-C₁-C₅ 烷烃、二(羟苯基)-C₅-C₆ 环烷烃、二(羟苯基)醚、二(羟苯基)亚砷、二(羟苯基)酮、二(羟苯基)砷和 α, α'-二(羟苯基)-二异丙基苯, 及其母核溴代和/或氯代的衍生物。

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

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

更优选的是2,2-二(4-羟苯基)-丙烷(双酚A)。

二酚可以单独使用或以任何希望的混合物形式使用。

5 二酚是文献中已知的或可通过文献中的已知方法制备的。

适合制备热塑性芳香族聚碳酸酯的链终止剂实例包括苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,也包括长链烷基酚,如根据DE-OS 2 842 005的4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚,或烷基取代基含有总共8-20碳原子的单烷基酚或双烷基酚,如3,5-二叔丁基苯酚、
10 对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚以及2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。所用链终止剂的用量通常是所用具体二酚摩尔总数的0.5-10%(摩尔)。

热塑性芳香族聚碳酸酯所具有的平均重均分子量(M_w ,例如通过超离心法或光散射法测定)是10,000-200,000,优选的是20,000-
15 80,000。

热塑性芳香族聚碳酸酯可以用已知方法进行支化,并且特别优选的是引入占所用二酚总量0.05-2.0%(摩尔)的具有三官能度或大于三官能度的化合物,如具有三个或多于三个酚基的化合物。

均聚和共聚碳酸酯都是适合的。根据本发明,为了制备作为组分
20 A的共聚碳酸酯,也可以使用1-25%(重量)、优选2.5-25%(重量)(占所用二酚总量)的带有羟基-芳氧基末端基团的聚二有机硅氧烷。这类化合物是已知的(可见,如美国专利3 419 634)或者可以用文献中已知方法制备。有关制备含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的描述可见于如DE-OS 3 334 782。

25 优选的聚碳酸酯,除双酚A均聚碳酸酯外,还有双酚A与占二酚摩尔总数最多15%(摩尔)的其它上述优选的或特别优选的二酚,特别是2,2-二(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷形成的共聚碳酸酯。

用于制备芳香族聚酯碳酸酯的芳香族二羧酸二卤化物优选是间苯二酸、对苯二酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二羧酸
30 二氯化物。

特别优选的是比例为1:20-20:1的间苯二酸和对苯二酸的二羧酸二氯化物的混合物。

此外，碳酸卤化物，优选的是光气，作为二官能度的酸衍生物在聚酯碳酸酯制备中被共用。

对于芳香族聚酯碳酸酯的制备，可用的链终止剂除已经提及的单酚外，还包括其氯甲酸酯，和芳香族单羧酸的羧酸氯化物，它们任选地是被 C_1-C_{22} 烷基或被卤原子取代的，以及脂肪族 C_2-C_{22} 单羧酸氯化物。

对于酚类链终止剂，链终止剂用量占二酚摩尔数的 0.1-10%（摩尔）；而对于单羧酸氯化物链终止剂，链终止剂的用量占二羧酸二氯化物摩尔数的 0.1-10%（摩尔）。

10 芳香族聚酯碳酸酯也可以含有被引入的芳香族羟基羧酸。

芳香族聚酯碳酸酯既可以是线型的，也可以是通过已知方式支化的（这方面可参见 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934 等）。

可以使用的支化剂包括，例如，三官能度或大于三官能度的羧酸氯化物，如 1, 3, 5-苯三酸三氯化物、三聚氰酸三氯化物、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸四氯化物、1, 4, 5, 8-萘四酸四氯化物或 1, 2, 4, 5-苯四酸四氯化物，用量为 0.01-1.0%（摩尔）（相对于所用二羧酸二氯化物），或三官能度或大于三官能度的酚，如均苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三-（4-羟苯基）-2-辛烯、4, 4-二甲基-2, 4, 6-三-（4-羟苯基）-辛烷、1, 3, 5-三-（4-羟苯基）-苯、1, 1, 1-三-（4-羟苯基）-乙烷、三-（4-羟苯基）-苯基甲烷、2, 2-二[4, 4-二（4-羟苯基）-环己基]-丙烷、2, 4-二（4-羟苯基-异丙基）-苯酚、四-（4-羟苯基）-甲烷、2, 6-二（2-羟基-5-甲基-苄基）-4-甲基-苯酚、2-（4-羟苯基）-2-（2, 4-二羟苯基）-丙烷、四-（4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基）-甲烷和 1, 4-二[（4, 4'-二羟基三苯基）-甲基]苯，用量为所用二酚用量的 0.01-1.0%（摩尔）。酚类支化剂可以在一开始与二酚一起加入反应器，而羧酸氯化物支化剂可以与羧酸氯化物一起加入。

热塑性芳香族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元含量可以根据需要进行改变。

30 优选的碳酸酯基团含量占酯基团和碳酸酯基团总和的比例最高 100%（摩尔），特别优选的是最高 80%（摩尔），更优选的是最高 50%（摩尔）。

芳香族聚酯碳酸酯的酯基团和碳酸酯基团两者都可以在缩聚物中

以嵌段或无规方式分布。

芳香族聚(酯)碳酸酯的相对溶液粘度($\eta_{\text{相对}}$)是1.18-1.4, 优选1.22-1.3(于25℃, 对0.5g聚(酯)碳酸酯在100ml二氯甲烷中的溶液进行测定)。

- 5 热塑性芳香族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独使用, 或者根据需要相互混合使用。

组分 B

- 根据本发明的组分 B 包含接枝聚合物。其中包括具有橡胶-弹性性能的接枝聚合物, 这类接枝聚合物基本上可以由至少 2 种下述单体制备: 氯丁二烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、醋酸乙烯酯和醇部分含有 1-18 碳原子的(甲基)丙烯酸酯; 即
10 聚合物如“有机化学方法”(“Methoden der Organischen Chemie”(Houben-Weyl), 卷 14/1, Gerorg Thieme-Verlag, 斯图加特 1961, 第 393-406 页, 和 C. B. Bucknall. “增韧塑料”(“Toughened
15 Plastics”), 应用科学出版社, 伦敦 1977 中描述的。优选的聚合物 B 是部分交联的, 并含有大于 20% (重量) 的凝胶, 优选的凝胶含量大于 40% (重量), 更优选的大于 60% (重量)。

优选的接枝聚合物 B 包括由下述物质形成的接枝聚合物:

B.1 5-95、优选 30-80 份(重量)的下述物质的混合物:

- 20 B.1.1 50-99 份(重量)的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯环被卤素或甲基取代的苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸甲酯, 或这些化合物的混合物, 和

- B.1.2 1-50 份(重量)的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、顺丁烯二酸酐、 C_1 - C_4 -烷基-或苯基-N-取代的顺丁烯二酰亚胺,
25 或这些化合物的混合物,

接枝到

B.2 5-95、优选 20-70 份(重量)的基于二烯烃和/或丙烯酸烷基酯的玻璃化温度低于-10℃的聚合物上,

- 30 优选的接枝聚合物 B 包括, 例如, 基料 B.2 如聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物和丙烯酸橡胶用苯乙烯和/或丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸烷基酯接枝形成的接枝聚合物: 即 DE-OS 1 694 173 (=US-A 3 564 077) 中所描述的一类共聚物; 聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯或丁二烯/

丙烯腈共聚物、聚异丁烯或聚异戊二烯用丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯和/或烷基苯乙烯接枝形成的接枝聚合物：如 DE-OS 2 348 377 (=US-A 3 919 353) 中所描述的。

特别优选的聚合物 B 是，例如 ABS 聚合物，如 DE-OS 2 035 390 (=US-A 3 644 574) 或 DE-OS 2 248 242 (=GB-B 1 409 275) 中所描述的。

特别优选的接枝聚合物 B 可以通过下述物质的接枝反应进行制备：

10 α 占接枝聚合物 B 的 10-70、优选 15-50、特别优选 20-40% (重量) 的至少一种 (甲基) 丙烯酸酯，或 10-70、优选 15-50、特别优选 20-40% (重量) 的一种混合物，该混合物由占混合物 10-50、优选 20-35% (重量) 的丙烯腈或 (甲基) 丙烯酸酯与占混合物 50-90、优选 65-80% (重量) 的苯乙烯组成，作为接枝基料 B. 1，

15 β 占接枝聚合物 B 的 30-90、优选 50-85、特别优选 60-80% (重量) 的丁二烯聚合物，该聚合物含有占 β 至少 50% (重量) 的丁二烯基团，作为接枝基料 B. 2。

接枝基料 β 的凝胶含量一般至少 20% (重量)，优选至少 40% (重量) (在甲苯中测定)，接枝度 G 为 0.15-0.55，接枝聚合物 B. 2 的平均粒径 d_{50} 为 0.05-2 μm ，优选 0.1-0.6 μm 。

20 (甲基) 丙烯酸酯 α 是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有 1-18 个碳原子的单羟醇形成的酯。甲基丙烯酸的甲基、乙基和丙基酯，丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯和甲基丙烯酸叔丁基酯是特别优选的。

25 除丁二烯基团外，接枝基料 β 可以含有占 β 最多 50% 的其它烯键式不包和单体，例如苯乙烯、丙烯腈、醇部分含有 1-4 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯 (如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯)、乙烯基酯和/或乙烯基醚。优选的接枝基料 β 由纯的聚丁二烯组成。

接枝度 G 代表接枝上的接枝单体与接枝基料的重量比，是无量纲的。

30 平均粒径 d_{50} 是指这样的直径，即直径大于和小于该直径的粒子各占 50% (重量)。可以通过超速离心法进行测定 (W. Scholtan, H. Lange, 胶体与聚合物杂志 (Kolloid. Z. Und Z. Polymere) 250 (1972),

782-796)。

特别优选的聚合物 B 还有例如由下述物质形成的接枝聚合物:

τ . 占组分 B 20-90% (重量) 的玻璃化温度低于 -20°C 的丙烯酸橡胶作为接枝基料 B. 2, 和

5 δ . 占组分 B 10-80% (重量) 的至少一种可聚合的烯键式不饱和单体作为接枝单体 B. 1.

10 聚合物 B 的丙烯酸酯橡胶 τ 优选是丙烯酸烷基酯的聚合物, 任选地含有占 τ 的最多 40% (重量) 的其它可聚合烯键式不饱和单体. 优选的可聚合丙烯酸酯包括 C_1 - C_8 -烷基酯, 如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基-己基酯; 卤代烷基酯, 优选卤代 C_1 - C_8 -烷基酯, 如丙烯酸氯乙基酯, 和这些单体的混合物。

15 为了交联, 可将具有多于一个可聚合双键的单体共聚合. 交联单体的优选实例包括, 具有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸和具有 3-12 个碳原子的不饱和单羟基醇或具有 2-4 个 OH 基团和 2-20 个碳原子的饱和多元醇形成的酯, 如二甲基丙烯酸乙二醇酯或甲基丙烯酸烯丙基酯; 多不饱和杂环化合物, 如三聚氰酸三烯丙基酯和三烯丙基酯; 多官能度的乙烯基化合物, 如二和三烯基苯; 以及三烯丙基磷酸酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

20 优选的交联单体包括甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯和含有至少 3 个烯键式不饱和基团的杂环化合物。

特别优选的交联单体是环状单体三聚氰酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、三聚氰酸三乙烯基酯、三丙烯酰基六氢均三嗪和三烯丙基苯。

25 交联单体的用量占接枝基料 τ 的比例, 优选的是 0.02-5, 特别优选的为 0.05-2% (重量)。

对于含有至少三个烯键式不饱和基团的环状交联单体, 将其占接枝基料 τ 的比例限制在 1% (重量) 以下是有利的。

30 除了丙烯酸酯之外任选用于制备接枝基料 τ 的优选的“其它”可聚合的烯键式不饱和单体包括丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 C_1 - C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。优选的作为接枝基料 τ 的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少为 60% (重量) 的乳液

聚合物。

其它适合的根据 B.2 的接枝基料是具有接枝活性点的硅橡胶，如 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539 所述。

- 5 接枝基料 B.2 的凝胶含量是在 25℃ 于二甲基甲酰胺中测定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 聚合物分析 I 和 II (Polymeranalytik I und II), Georg Thieme-Verlag, 斯图加特 1977)。

- 10 接枝聚合物 B 的制备可采用已知方法，如本体、悬浮、乳液或本体-悬浮聚合方法。

正如所知的，在接枝反应中接枝单体不一定完全接枝到接枝基料上，因此根据本发明，接枝聚合物 B 也应理解为那些在接枝基料存在下接枝单体进行聚合得到的产品。

- 15 平均粒径 d_{50} 是指这样的直径，即直径大于和小于该直径的粒子各占 50% (重量)。可以通过超速离心法对其进行测定 (W. Scholtan, H. Lange, 胶体与聚合物杂志 (Kolloid. Z. Und Z. Polymere) 250 (1972), 782-1796)。

组分 C

- 20 组分 C 含有一种或多种热塑性乙烯基 (共) 聚合物 C.1 和/或聚对苯二酸亚烷基酯 C.2。

适合的乙烯基 (共) 聚合物 C.1 是至少一种选自于乙烯基芳香族化合物、乙烯基氯化物 (不饱和腈)、(甲基)丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯、不饱和羧酸及其衍生物 (如酸酐和酰胺) 的单体的聚合物。特别适合的 (共) 聚合物是下述物质的 (共) 聚合物：

- 25 C.1.1 50-99、优选 60-80 份 (重量) 的乙烯基芳香族化合物和/或苯环被取代的乙烯基芳香族化合物 (如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和对-氯苯乙烯) 和/或甲基丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯)，和

- 30 C.1.2 1-50、优选 20-40 份 (重量) 的乙烯基氯化物 (不饱和腈)，如丙烯腈和甲基丙烯腈，和/或 (甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯) 和/或不饱和羧酸 (如顺丁烯二酸) 和/或不饱和羧酸的衍生物 (酸酐或酰胺，

如顺丁烯二酸酐和 N-苯基-顺丁烯二酰亚胺)。

(共) 聚合物 C.1 是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的。

C.1.1 的苯乙烯和 C.1.2 的丙烯腈形成的共聚物是特别优选的。

- 5 根据 C.1 的 (共) 聚合物是已知的, 并且可以通过自由基聚合制备, 尤其是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合进行制备。(共) 聚合物的优选的分子量 $\bar{M}_w$ (重均, 通过光散射或沉降法测定) 为 15,000-200,000。

- 10 组分 C.2 的聚对苯二酸亚烷基酯是芳香族二羧酸或其活性衍生物如二甲酯或酸酐与脂肪族、脂环族或芳脂族二元醇的反应产物, 以及这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二酸亚烷基酯含有至少占二元羧酸组分 80% (重量)、优选 90% (重量) 的对苯二酸基团, 和至少占二元醇组分 80% (重量)、优选 90% (重量) 的乙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

- 15 优选的聚对苯二酸亚烷基酯除含有对苯二酸基团外, 可以含有最多 20% (摩尔)、优选最多 10% (摩尔) 的其它含有 8-14 个碳原子的芳香族或脂环族二元羧酸或含有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸的基团, 如邻苯二酸、间苯二酸、2,6-萘二酸、4,4'-联苯二酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

- 20 优选的聚对苯二酸亚烷基酯除含有乙二醇或 1,4-丁二醇基团外, 可以含有最多 20% (摩尔)、优选最多 10% (摩尔) 的其它含有 3-12 个碳原子的脂肪族二醇或含有 6-21 个碳原子的脂环族二醇的基团, 如 1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二(β-羟基乙氧基)苯、2,2-二(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(4-β-羟基乙氧基-苯基)-丙烷和 2,2-二(4-羟基丙氧基-苯基)-丙烷 (DE-OS 2 407 674、2 407 776 和 2 715 932) 的基团。

- 30 聚对苯二酸亚烷基酯, 可通过引入较少量 3-或 4-元醇或 3-或 4-元羧酸进行支化, 如根据 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744。优选的支化剂是例如 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

特别优选的聚对苯二酸亚烷基酯是那些只由对苯二酸和其活性衍生物（如其二烷基酯）与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二酸亚烷基酯，及其混合物。

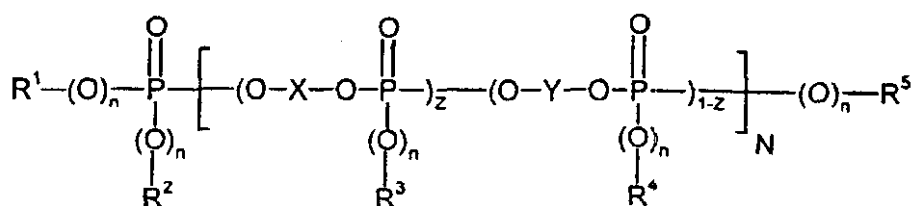
5 聚对苯二酸亚烷基酯的混合物含有 1-50%（重量）、优选 1-30%（重量）的聚对苯二酸亚乙基酯和 50-99%（重量）、优选 70-99（重量）的聚对苯二酸亚丁基酯。

优选使用的聚对苯二酸亚烷基酯的特性粘度一般为 0.4-1.5 dl/g，优选的是 0.5-1.2 dl/g，在苯酚/邻二氯苯（1:1 重量）中于 25℃ 用乌氏粘度计测定。

10 聚对苯二酸亚烷基酯可用已知方法制备（参见，如塑料手册，卷 VIII，第 695 页及之后，卡尔-汉塞尔-弗来格（Car-Hanser-Verlag），慕尼黑 1973）。

组分 D

15 根据本发明的模塑组合物含有作为耐火剂的至少一种式（I）的磷化合物



上式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X 、 Y 、 n 、 N 和 z 的含义如上文所述。

20 在 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 的定义中，芳香族基团又可以相互独立地被卤素和/或烷基、优选氯、溴和/或 C_1 - C_4 烷基取代。特别优选的芳香基包括甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基及其相应的溴代和氯代衍生物。

25 N 代表的数值是 0.3-30，优选的平均值是 0.3-20，特别优选的是 0.5-10，更优选的是 0.5-6。对于磷化合物的混合物， N 可以采用上述平均值。混合物可以含有单磷化合物和/或低聚和/或聚合的磷化合物。当 $N=0$ 时，式（I）表示单磷化合物。

式（I）中 X 和 Y 各互不相同，并代表含有 6-30 个碳原子的单-或多核芳香族基团。优选的基团是由式（II）的二酚得到的。

优选的二酚是氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、二（羟苯基）

-C₁-C₅ 烷烃、二(羟苯基)-C₅-C₆ 环烷烃、二(羟苯基)醚、二(羟苯基)亚砷、二(羟苯基)酮、二(羟苯基)砷和 α, α' -二(羟苯基)-二异丙基苯, 及其母核被溴代和/或氯代的衍生物。

特别优选的二酚是 4, 4'-联苯酚、双酚 A、2, 4-二(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-二(4-羟苯基)-环己烷、1, 1-二(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、4, 4'-二羟基二苯基亚砷、4, 4'-二羟基二苯基砷, 及其二和四溴化或氯化的衍生物, 例如, 2, 2-二(3-氯-4-羟苯基)-丙烷、2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟苯基)-丙烷或 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。

10 更优选的二酚包括双酚 A、间苯二酚、氢醌、二羟基联苯和二羟基二苯基砷。

更优选的作为组分 D 的是平均 N 值为 0.5-10、优选 0.5-6 的式 (I) 的磷化合物的混合物, 优选的是式 (I) 的单和/或低聚磷酸酯的混合物。

15 优选式 (I) 的单体的和低聚的磷化合物作为混合物组分以获得协同效应。混合物通常含有 10-90% (重量) 的低聚的和 90-10% (重量) 的单体的式 (I) 的磷化合物。优选的单体磷化合物和/或单磷酸酯化合物在混合物中的比例是 12-50、优选 14-40、更优选 15-40% (重量), 其余部分为低聚磷酸酯化合物。

20 可用的单磷化合物, 即 $N=0$, 包括例如三丁基磷酸酯、三-(2-氯乙基)磷酸酯、三-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、二苯基甲苯基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲苯基磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯, 卤素取代的芳基磷酸酯, 甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、氧化三苯基膦或氧化三甲苯基膦。

25 根据组分 D 的磷化合物通常是有机化学中的已知化合物或者可以用与已知方法 (参考, 如 Ullmanns 化工技术百科全书, 第 18 卷, 第 301 页及之后, 179; Houben-Weyl, 有机化学方法, 第 12/1 卷, 第 43 页; 贝尔斯坦 (Beilstein), 第 6 卷, 第 177 页) 类似的方法, 30 通过使用至少两种不同的二羟基化合物, 如二酚和氢醌, 进行合成。

组分 E

氯化聚烯烃 E 具有高分子量, 并且玻璃化温度高于 -30°C , 通常高

于 100℃, 优选的氟含量为 65-76% (重量), 特别优选 70-76% (重量), 平均粒径为 $d_{50}=0.05-1,000\ \mu\text{m}$, 优选的为 $0.08-20\ \mu\text{m}$. 通常氟化聚烯烃 E 的密度为 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$. 优选的氟化聚烯烃 E 是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯的共聚物。

- 5 氟化聚烯烃是已知的 (参考“乙烯基化合物与相关聚合物”, Schildknecht 著, John Wiley & Sons, Inc., 纽约, 1962, 484-494 页; “氟聚合物”, Wall 著, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 纽约, 第 13 卷, 1970, 623-654 页; “现代塑料百科全书”, 1970-1971, 第 47 卷, no. 10A, 1970 年 10 月, McGraw-Hill, Inc., 纽约, 134 和 774 页; “现代塑料百科全书”, 1975-1976, 1975 年 10 月, 第 52 卷, no. 10A, McGraw-Hill, Inc., 纽约, 27、28 和 472 页; US-A 3 671 487、3 723 373 和 3 838 092)。

15 氟化聚烯烃可以由已知方法制备, 例如四氟乙烯在水介质中, 使用形成自由基的催化剂, 如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵, 在 $7-71\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力、 $0-200^\circ\text{C}$ 、优选 $20-100^\circ\text{C}$ 的温度下进行聚合。(更详细的资料见, 如美国专利 2 393 967)。根据应用形式, 材料的密度可以是 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$, 平均粒径可以是 $0.5-1,000\ \mu\text{m}$ 。

20 本发明优选的氟化聚烯烃 E 是四氟乙烯聚合物, 其平均粒径是 $0.05-20\ \mu\text{m}$, 优选的是 $0.08-10\ \mu\text{m}$, 密度是 $1.2-1.9\text{g}/\text{cm}^3$, 并且优选的是以四氟乙烯聚合物 E 的乳液与接枝聚合物 B 的乳液形成的凝聚混合物的形式。

适合的可以以粉末形式使用的氟化聚烯烃 E 是具有平均粒径为 $100-1,000\ \mu\text{m}$, 密度是 $2.0-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的四氟乙烯聚合物。

25 为制备 B 和 E 的凝聚混合物, 接枝聚合物 B 的水性乳液 (胶乳) 首先与氟化聚烯烃 E 的精细分散乳液混合; 适合的四氟乙烯聚合物乳液通常具有 30-70% (重量)、尤其 50-60% (重量)、优选 30-35% (重量) 的固含量。

在组分 B 的描述中说明的用量不包括存在于接枝聚合物与氟化聚烯烃的凝聚混合物中的接枝聚合物的量。

30 乳液混合物中, 接枝聚合物 B 与氟化聚烯烃 E 的平衡的比例是 95:5-60:40. 乳液混合物用已知的方法凝聚, 例如喷雾干燥、冷冻干燥或通过加入无机或有机盐、酸或碱, 或那些可以与水混溶的有机溶

剂，如醇或酮，使之凝聚，优选的温度是 20-150℃，特别优选的是 50-100℃。根据需要，产品可在 50-200℃，优选的为 70-100℃ 的温度下干燥。

适当的四氟乙烯聚合物乳液是可以通过商业途径获得的，例如杜邦的 Teflon 30 N。

根据本发明的模塑组合物可以含有至少一种传统的添加剂，如润滑剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料、颜料和/或增强材料。可用的无机增强材料包括任选切制或磨制的玻璃纤维、玻璃珠、玻璃球，片状增强材料如高岭土、滑石、云母或碳纤维。优选作为增强材料的是优选长度为 1-10mm、直径 $<20\mu\text{m}$ 的切制或磨制玻璃纤维，其用量为 1-40 份（重量）；优选对玻璃纤维进行表面处理。

根据本发明的模塑组合物可以进一步含有至少一种精细分散的极性化合物粉末，该极性化合物至少含有一种元素周期表中 1-5 主族或 1-8 副族的金属和至少一种选自氧、硫、硼、碳、磷、氮、氢和硅的元素。优选使用的极性化合物是氧化物或氢氧化物，其中优选的是 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、勃姆石、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和氧化铁以及它们的混合物和参杂化合物，特别优选的是勃姆石或 TiO_2 ，其平均粒径 $<200\text{nm}$ ，优选 0.1-100nm，特别优选 1-50nm。

根据本发明的模塑组合物可以含有一种或多种任选地具有协同效应的其它耐火剂。这些耐火剂的实例包括与组分 D 不同的磷化合物，有机卤化合物如十溴二苯醚、四溴双酚，无机卤化合物如溴化铵，氮化合物如三聚氰胺和三聚氰胺-甲醛树脂，无机氢氧化物如 Mg 和 Al 的氢氧化物，和无机化合物如氧化锶、偏硼酸钡、水合锶酸盐、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵和氧化锡，以及硅氧烷化合物。通常这些耐火剂的用量最多 20%（重量）（占模塑组合物总量）。

根据本发明的模塑组合物，其中含有组分 A-E 以及任选地其它已知添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂、脱模剂、成核剂、纳米粒子和抗静电剂以及增强材料和耐火剂，是用已知方法将特定组分混合并在 200-300℃ 的温度下用传统设备，如密闭捏和机、挤出机和双螺杆挤出机，将混合物熔融混炼和熔融挤出制备的，优选的组分 E 是以已经提到的凝聚混合物的形式使用的。

各组分的混合可用已知方法进行，既可以是顺序混合，也可以是同时混合，并且特别是混合温度都是约 20℃（室温）和更高的温度。

本发明的模塑组合物适合于所有类型的成型制品的生产。特别是可以通过注射模塑生产成型制品。可以生产的成型制品实例包括：所有类型的壳体组件，例如家用器具如压汁机、咖啡机和混合机，或办公设备如监视器、打印机或复印机，或建筑领域的覆盖片材和汽车领域的零部件。因为具有很好的电性能，还可以在电气工程领域应用。

根据本发明的模塑组合物可以获得进一步应用，例如用于以下成型制品或模塑制品的生产：

10 列车内部装修材料、轴承端盖、含有小型变压器的电器设备的壳体、数据传输和转换设备的壳体、医用衬垫和壳体、按摩设备及其壳体、儿童玩具车、平直模壁元件、安全防护装置壳体、阻流板、绝热运输容器、小动物的护所或照管装置、卫生间和浴室装修模塑制品、通风设备的护栅、庭院和设备库的模塑制品和园艺设备的壳体等。

15 根据本发明的模塑组合物尤其适合于对所用塑料有特别高的热变形温度要求的模塑制品的生产。

另一种加工方法是将已生产的片材和薄膜进行热成型以生产成型制品。

20 本发明也包括根据本发明的模塑制品在生产所有类型的成型制品方面的用途，优选的是上述制品方面的用途，以及使用根据本发明的模塑组合物制造的成型制品。

实施例

组分 A

25 A1

基于双酚 A 的线型聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.278，以 CH_2Cl_2 为溶剂，在温度为 25℃、浓度为 0.5g/100ml 的条件下测定。

A2

30 基于双酚 A 的线型聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.202，以 CH_2Cl_2 为溶剂，在温度为 25℃、浓度为 0.5g/100ml 的条件下测定。

组分 B

通过乳液聚合，将 40 份（重量）的苯乙烯与丙烯腈比例为 73:27

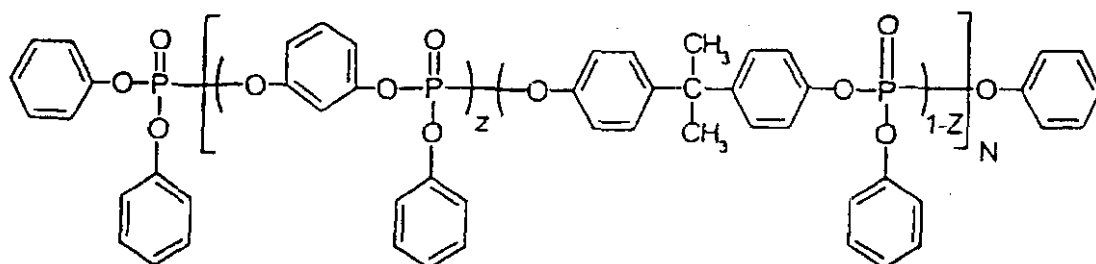
的共聚物接枝到 60 份（重量）的粒状交联聚丁二烯橡胶（平均粒径 $d_{50}=0.4\mu\text{m}$ ）上所制得的接枝聚合物。

组分 C

- 苯乙烯/丙烯腈的共聚物，其苯乙烯/丙烯腈重量比为 72:28，特性粘度为 0.55dl/g （在二甲基甲酰胺中于 20°C 测定）。

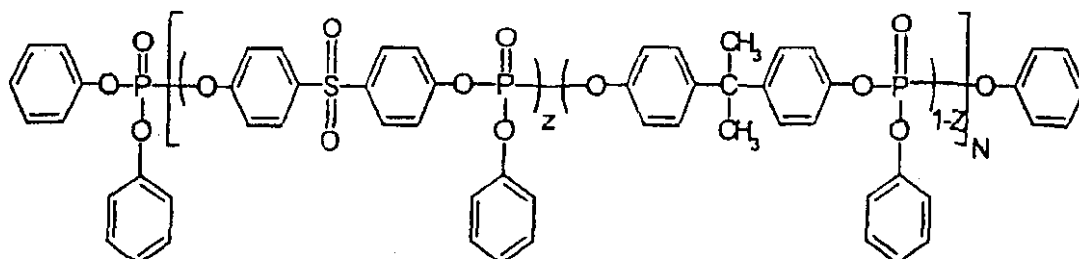
组分 D

D1



$$Z = 0.5 \quad N = 1.2$$

10 D2



$$Z = 0.5 \quad N = 1.1$$

D3（比较）

- 间-亚苯基-二（二苯基）磷酸酯，Fyrolflex[®] RDP，来自阿克苏（Akzo）公司。

组分 E

- 四氯乙烯聚合物的凝聚混合物，由根据组分 B 的 SAN 接枝聚合物的水乳液与四氯乙烯聚合物的水乳液制成。混合物中的接枝聚合物 B 与四氯乙烯聚合物 E 的重量比为 90%（重量）比 10%（重量）。四氯乙烯聚合物乳液的固含量是 60%（重量），平均粒径为 $0.05-0.5\mu\text{m}$ 。

SAN 接枝聚合物乳液的固含量是 34% (重量), 平均胶乳粒径为 0.4 μm .

E 的制备

5 将四氟乙烯聚合物乳液 (Teflon 30 N, 来自杜邦) 与 SAN 接枝聚合物 B 的乳液混合, 并用占聚合物固含量 1.8% (重量) 的酚类抗氧化剂对混合物进行稳定处理。混合物用 MgSO_4 (七水合硫酸镁) 的水溶液和醋酸在 85-95 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 4-5 的条件下凝聚, 过滤后, 将残渣洗涤至基本上无电解质, 随后通过离心除去大部分水, 再于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥成粉末, 该粉末可以与描述的单元中的其它组分混合。

10 根据本发明的模塑组合物的制备和测试

组分 A-E 在 3 升密闭捏和机中混合。用型号为 Arburg 270 E 的注射模塑机在 260 $^{\circ}\text{C}$ 生产成型制品。

切口冲击强度用 ISO 180 1 A 的方法在尺寸为 80 $\times$ 10 $\times$ 4 mm^3 的样条上于室温下测试。

15 维卡 B 热变形温度根据 DIN 53 460 测定。

应力开裂性能在尺寸为 80 $\times$ 10 $\times$ 4 mm^3 的样条上进行研究, 制样温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 。用 60% (体积) 的甲苯与 40% (体积) 的异丙醇的混合物作为测试介质。测试样条用圆弧形模具进行预-延伸, 并同时测试介质中于室温下保持 5 分钟。预-延伸量 δ , 为 0.2-2.4%。用裂纹与预-延伸量和暴露时间的关系评价应力开裂性能。

测试材料的组成和测试数据汇总于下表。

表 1 聚碳酸酯-ABS 模塑组合物的组成与性能

实施例	1 (对比)	2	3
组分 [份 (重量)]			
A1	42.2	42.2	42.2
A2	26.2	26.2	26.2
B	6.8	6.8	6.8
C	9.3	9.3	9.3
D1	-	12.0	-

D2	—	—	12.0
D3	12.0	—	—
E	4.2	4.2	4.2
脱模剂	0.4	0.4	0.4
性能			
维卡热变形温度, B 120 [°C]	95	104	110
开口冲击强度 [kJ/m ²]	35	39	37
熔体粘度, 260°C/剪切速率 1,000cm ⁻¹ [Pa. s]	130	127	132
环境应力开裂性能			
5min/2.0%	—	BR 1:52	—
5min/1.8%	BR 3:05	—	BR 5:00

- 由上表可见, 根据本发明的阻燃模塑组合物很好地兼顾了机械性能, 特别是耐应力开裂性、切口冲击强度以及热变形温度的改善。更惊奇的是, 尽管有时热变形温度有很大的提高, 但是在 260°C 的加工温度下熔体粘度没有增加, 而是保持与对比实验相同的水平。同样, 很清楚, 通过使用由不同结构单元构成的磷酸酯, 可以使各种性能如机械性能或热性能, 按可控的方式得到改进, 而不破坏加工性能。