



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133760

(51) Int. Cl.² C 08 L 69/00

(21) Patentsøknad nr. 4956/70

(22) Inngitt 24.12.70

(23) Løpedag 24.12.70

(41) Alment tilgjengelig fra 05.07.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.03.76

(30) Prioritet begjært 02.01.70, USA, nr. 342

(54) Oppfinnelsens benevnelse Blandinger inneholdende bromerte polykarbonater.

(71)(73) Søker/Patenthaver
BAYCHEM CORPORATION ,
Penn-Lincoln Parkway West,
Pittsburg, Pa. 15205,
USA.

(72) Oppfinner
CLEVELAND, THOMAS H.,
BAILY, JOHN V.,
New Martinsville,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Britisk patent nr. 857430, 1100382
US patent nr. 2364410 (260-45.85), 2365400 (260-45.9)
2555167 (260-45.9), 3274156 (260-47), 3509091 (260-45.

Oppfinnelsen dreier seg om blandinger inneholdende bromerte polykarbonater.

Aromatiske polykarbonater er kjente stoffer i handelen med mange forskjellige anvendelser innen plastindustrien. De kan fremstilles ved omsetning av en toverdlig fenol, f.eks. 2,2-bis-(4-hydroksyfenyl)-propan (generelt og i det følgende kalt "bisfenol-A") med et kullsyrederivat, f.eks. fosgen, i nærvær av syretiltrekkende reagens. Polykarbonater har vist seg generelt gunstige for fremstilling av fibere, folier og formlegemer fordi stoffet vanligvis er meget bestandige overfor mineralsyrer, lett kan formes og både er fysiologisk uskadelige og lette å holde rene.

Polykarbonater har fremragende fysikalske og mekaniske egenskaper, som sterk rivstyrke og slagfasthet, varmebestandighet og dimensjonsstabilitet, og overgår på disse områder alle andre termoplastiske kunststoffer. Dessuten betraktes polykarbonater generelt som selvslukkende, dvs. at flammen slukker av seg selv etter ca. 20 sekunder, når antennesflammen er fjernet. Allikevel finnes forskjellige kommersielle anvendelsesområder hvor varmebestandigheten for den polymere under opprettholdelse av nevnte fysikalske og mekaniske fremragende egenskaper ennå må økes ytterligere, under samme klassifisering som selvslukkende.

For å komme frem til polykarbonater med forbedret flammebestandighet har man foreslått å tilsette uorganiske flammedempende eller flammehemmende midler som f.eks. antimonoksyd. Det viste seg imidlertid at slike tilsetninger i for stor grad førte til nedbrytning av polykarbonatet under formingen, og dette inntrådte også ved halogenholdige tilsetninger og lignende. Videre må slike tilsetninger innføres i store

133760

forholdsvise mengder og selv da er virkningen ikke tilstrekkelig til å øke den polymeres motstandsevne i sterk nok grad overfor høye antennelsestemperaturer.

Man har alternativt foreslått å forbedre flammebestandigheten hos formbare polykarbonatharpikser med halogensubstituerte toverdige fenoler anvendt for fremstilling av de polymere. Dessverre betinger imidlertid slike polykarbonater så høye bearbeidelsestemperaturer at de ikke kommer i betraktning kommersielt for fremstilling av formlegemer. Videre har man foreslått å fremstille karbonatkopolymere ut fra tetrahalogenbisfenol-A og bisfenol-A. Hvis imidlertid den molare mengde halogenert bisfenol i den kopolymere ikke er meget liten, krever imidlertid også disse kopolymere så høye bearbeidelsestemperaturer at de ikke er egnet til kommersiell forming. På den annen side er flammebestandigheten for kopolymere med liten prosentvis mengde halogenert bisfenol ikke bedre enn homopolymere av bisfenol-A-polykarbonat. Dessuten viser kopolymere ut fra tetrahalogenbisfenol-A og bisfenol-A dårlige fleksibilitets-egenskaper.

Blandinger av homopolymere, ikke-halogenerte polykarbonater og homopolymere tetraklorbisfenol-A-polykarbonater, som beskrevet i US-patent 3.038.874 og blandinger av homopolymere, ikke-halogenerte polykarbonater med kopolymere av tetrabrombisfenol-A og andre fenoler, glykoler, karboksylsyrer og lignende, som i US-patent 3.334.514, og forskjellige andre blandinger av homopolymere, halogenerte bisfenol-A-polykarbonater, har også vært foreslått for å unngå de nevnte vanskeligheter. Man fant imidlertid at blandinger av bisfenol-A-polykarbonater med tetrahalogenbisfenol-A-polykarbonater på grunn av de nødvendige høye bearbeidelsestemperaturer er uegnet for termoforming og bare kan fremstilles til folier ved å helle ut en oppløsning av den polymere. Dessuten fant man at kopolymere av bisfenol-A og halogenerte bisfenoler sågar er uegnet for fremstilling av folier etter oppløsningsmetoden på grunn av at foliene får dårlig bøyelighetsegenskaper.

Når man bruker en blanding av homo- og kopolymere inneholdende halogenerte polykarbonater som bygger på et mindre aktivt halogenatom enn klor, f.eks. brom, kreves ikke så høye bearbeidelsestemperaturer som for bearbeidelsen av klorholdige homo- og kopolymere. Derimot blir det svakere bundne bromatom

lett avspaltet under bearbeidelsestemperaturene, og fører til en kraftig nedbygning av den polymere og gjør at de polymere selv i de tilfeller blir ubrukelige kommersielt hvor konsentrasjonen av halogenholdig kopolymer i blandingen er meget liten, dvs. selv når halogenholdig kopolymer ikke er tilstede i tilstrekkelig konsentrasjon til å oppnå effektiv flammedempning. Av disse grunner har et tilfredsstillende middel til forbedring av flammebestandigheten for polykarbonater uten uønsket innflytelse på noen av de andre gunstige egenskaper hittil ikke vært foreslått.

Det er således foreliggende oppfinnelses gjenstand å tilveiebringe blandinger inneholdende bromerte polykarbonater som ikke har de beskrevne ulemper og som f.eks. lar seg bearbeide i de kjente formingsprosesser til formlegemer som samtidig med at de har fremragende fysikalske, kjemiske og mekaniske egenskaper også oppviser forbedret flammebestandighet ved høye antennelsestemperaturer og som ikke avgir brom under bearbeidelsesbetingelsene.

Oppfinnelsen vedrører altså termoplastisk formmasse til fremstilling av flammebestandige formlegemer, bestående av ett eller flere aromatiske homo- eller/og kopolykarbonater, idet massen inneholder minst ett bromert polykarbonat med aromatisk bundet brom samt eventuelt ytterligere vanlige tilsetningsstoffer, idet massen er karakterisert ved at den inneholder 0,01-5 vekt%, referert til polykarbonatenes samlede vekt av barium-, strontium- eller kalsiumkarbonat som stabilisator.

De overraskende resultater som oppnås med blandinger i henhold til oppfinnelsen er vist grafisk på tegningen, hvor

fig. 1 viser innvirkning av forskjellige jordalkalimetallkarbonater på "instron"-smelteviskositeten for polymer 1 ifølge eksemplene,

fig. 2 viser innvirkningen av forskjellige konsentrasjoner av bariumkarbonat på "instron"-smelteviskositeten for polymer 1 i eksemplene,

fig. 3 viser innvirkningen av forskjellige tilsatte mengder stabilisatorer på "instron"-smelteviskositeten for uklare formlegemer av polymer 1 ifølge eksemplene,

fig. 4 viser innvirkningen av forskjellige til-

satte mengder stabilisatorer på "instron"-smelteviskositeten hos ikke gjennomsiktlige uklare formlegemer av polymer 1 ifølge eksemplene,

fig. 5 viser innvirkningen av forskjellige tilsatte mengder stabilisatorer på "instron"-smelteviskositeten hos polymer 2 ifølge eksemplene,

fig. 6 viser "instron"-smeltebestandighetsverdiene for polymer 3 ifølge eksemplene med og uten bariumkarbonattilsetning.

Selv om karbonatstabilisatorene i blandinger ifølge oppfinnelsen kan brukes i ønsket prosentvis mengde, har det generelt vist seg at den virksomste konsentrasjon ligger innenfor 0,01-5 vekt% regnet på totalvekten polykarbonat. Dette konsentrasjonsområdet er sågar virksomt når konsentrasjonen av halogenert polykarbonat i blandingen er meget høy eller når den inneholder 100% halogenert polykarbonat-homopolymer. Selv om høyere konsentrasjoner av karbonatstabilisatorer om ønsket kan brukes i blandinger ifølge oppfinnelsen, siden disse tilsetninger ikke fører til dårligere egenskaper hos den polymere, viste det seg at slike høyere konsentrasjoner ikke er mye mere virksomme. Virkningen av forskjellige konsentrasjoner av karbonatstabilisator, f.eks. bariumkarbonat, på blandinger i henhold til oppfinnelsen er vist grafisk på fig. 2.

De resultater som kan oppnås med blandinger i henhold til oppfinnelsen er virkelig overraskende, og mekanismen som tilsetningene virker etter kan ikke forklares teoretisk. Resultatene er desto mer overraskende som karbonater av andre ledd innenfor samme gruppe i periodesystemet hvortil barium, strontium og kalsium hører, ikke oppviser noen lignende virkning. I denne forbindelse ser man på fig. 1 grafisk at mens barium-, strontium- og kalsiumkarbonat virkelig fører til de beskrevne enestående stabiliseringsvirkninger, fører natriumkarbonat til en økning av smelteviskositeten på fra 1,51 til $2,35 \times 10^{-4}$ P, målt etter 5 og 35 minutter i "instron"-apparatet ved 300°C , hvilket resultat holdt seg uforandret under hele prøvetiden på denne høye verdi. Åpenbart fører natriumkarbonatet til en kjedeforlengning eller forgrening som forårsaker den høye viskositet. Magnesiumkarbonat fører på den annen side til fullstendig nedbygning av den polymere. Den halogenerte polymer uten stabilisatortilsetning i henhold til oppfinnelsen ble dekomponert under prøvene hvilket fremgår av de punkter som for-

bindes av den stiplede linje mellom punktene merket med □. Det samme resultat fremgår av fig. 6 som viser den stabiliserende virkning av bariumkarbonat på polymer 3 ifølge eksemplene.

Man har funnet at nedbrytningen av bromerte homo- eller kopolykarbonater, blandinger av homopolykarbonater eller homo- og kopolykarbonater kan unngås i blandinger ifølge oppfinnelsen hvilke blandinger ellers ville nedbrytes på grunn av bromavspaltning under bearbeidelsesprosessen for polykarbonatet. Videre har karbonatstabilisatorene ingen uheldige innvirkninger på polykarbonatenes fordelaktige egenskaper og nedsetter dem heller ikke, men utøver en synergistisk virkning på halogenerte polykarbonatblandinger og særlig på bromerte karbonater når de brukes sammen med fosfittstabilisatorer, f.eks. som beskrevet i US-patenter nr. 3.205.269, 3.305.520, 3.342.767, 3.398.115, 2.867.594 og 3.398.115 (US-patentansøkning 654.693) og kanadisk patent 646.424.

Det viste seg at ved å bruke en stabiliserende mengde fosfitt, f.eks. 5,5-dimetyl-1,3,2-dioksafosforinden, en organisk ester av fosforsyring, en trialkyl-, triaryl- eller blandet triester av fosforsyring, en trialkyl-, triaryl- eller blandet tri-(alkyl-aryl)-fosfitt og lignende, særlig trifenyl-, tri-(nonyl-fenyl)-, fenyl-didecyl-fosfitt, pentit, neopentylfosfitter, diisodecyl-pentaerytrityl-difosfitt, dipentit og lignende, sammen med karbonatstabilisatorer i henhold til oppfinnelsen, særlig bariumkarbonat, kan oppnås en forbedring av egenskapene for polykarbonatet som i høy grad overstiger summen av enkeltvirkningene fra disse to stabilisatorer. Ganske særlig viser de synergistiske resultater seg i forbedret fargestabilitet og bearbeidbarhet, særlig ved høye temperaturer og under kraftig skjærpåkjenning ved formpressing av kompliserte formdeler, spesielt tynne partier. Når karbonatstabilisatorene brukes sammen med fosfittstabilisatorene, særlig fenylneopentylfosfitt eller diisodecylpentaerytrityl-difosfitt får man en polykarbonatblanding som kan bearbeides uten fargeforandring eller nedbygning av molekylvekten selv under svært vanskelige formingsforhold. At dette resultat beror på synergistisk virkning fremgår både av de følgende eksempler og av det forhold at fosfitter er kjent som varmenestabilisatorer i polykarbonatblandinger og at man her fant at karbonater av Ca, Sr, Ba som skal anvendes i blandinger ifølge oppfinnelsen er egnet til å stabilisere polykarbonater overfor nedbyggende virkning fra brom. Når fosfittene imidlertid brukes

sammen med karbonater, stabiliseres blandingen ikke bare overfor varme og beskyttes mot innvirkningene av brom, men gir også polykarbonatblandingen en fargestabilitet og bearbeidbarhet selv under de strengeste betingelser av høytemperatur og skjærpåkjennning som ellers ville ødelegge den polymere. Da verken fosfitt- eller karbonat-tilsetninger er kjent for å gi polymere og ennå mindre polykarbonater slike stabilitetsegenskaper, er det absolutt uventet at fosfitter og karbonater i stabiliseringssystemet i blandinger ifølge oppfinnelsen fører til kraftig forbedrede farge- og bearbeidsegenskaper i hittil ukjent grad. Det er således klart at karbonatene i blandinger ifølge oppfinnelsen, i tillegg til å forhindre de store ulemper som oppstår ved å bruke halogenholdige polykarbonatblandinger, videre er i stand til kombinert med fosfitter, særlig diisodecylpentaerytrityldifosfitt, nonylneopentylfosfitt og dipentit, å gi en synergistisk virkning.

I tilknytning til ovenstående er det også klart at karbonatene i blandinger ifølge oppfinnelsen utøver sin enestående virkning på bromerte polykarbonater uavhengig av nærvær av andre stabilisatorer som f.eks. UV-stabilisatorer, eksempelvis beskrevet i US-patent 3.367.958, hydrolysestabilisatorer som i US-patent 3.404.122, modifiserte polykarbonatblandinger som ifølge US-patent 3.294.871 og lignende. Det er videre klart at karbonater i blandinger ifølge oppfinnelsen utøver sin spesielle virkning uavhengig av om polykarbonatet er ikke-cellulært, som f.eks. beskrevet i US-patent 3.208.365 og 2 99 835, eller i oppskummet form, som f.eks. ifølge US-patent 3.290.261 og 3.277.029. Videre kan blandinger inneholdende bromerte polykarbonater som inneholder halogenholdige tilsetninger, som f.eks. ifølge US-patent 3.334.154, 3.365.517, 3.357.942 og lignende, også stabiliseres ved tilsetninger ifølge oppfinnelsen. Selv om polykarbonatblandingen består av en blanding av bromfritt polykarbonat med bromholdig homo- eller kopolymer, eller fullstendig av bromholdig polykarbonat, som f.eks. i US-patent 3.413.266, 3.422.065, 3.340.229, 3.326.855 og 3.326.854, utøver karbonatstabilisatorene i blandinger ifølge oppfinnelsen allikevel sin enestående virkning. Man fant at selv om karbonatstabilisatorene i blandinger iflg. oppfinnelsen gir overlegne og høyst uventede resultater med hensyn til nedbygningsvirkningen

fra bromatomer i polykarbonatet selv, kan slike resultater ikke oppnås når halogenet ikke er innført gjennom den polymere selv. Eksempelvis stabiliseres ikke den polymere mot nedbyggende virkning fra brom som er innført via et tilsetningsmiddel som f.eks. fosfortribromid og liknende.

Karbonatstabilisatorene kan tilsettes til blandinger ifølge oppfinnelsen på alle måter som fører til grundig fordeling av stabilisatoren i hele blandingen. For eksempel kan pulverformede eller granulerte polykarbonater blandes med karbonatstabilisatorene etter kjente og forskjellige metoder for innarbeiding av plastifisering- og fyllmidler i termoplastiske polymere, f.eks. ved hjelp av blandevalser, deig-knamaskiner, "Banbury"-møller, ekstruderingsapparater eller andre egnede innretninger. Den resulterende blanding kan bearbeides videre i kjente maskiner til forarbeidelse av termoplastisk kunststoffer. Blandingen kan således formes ved hjelp av sprøytstøping, utvalsing, støping eller ekstrudering. Dessuten kan karbonatstabilisatorene settes til en oppløsning av polykarbonatet under sistnevntes fremstilling eller tilsettes en polykarbonatsmelte. Videre kan de tilsettes og blandes med de komponenter som inngår til fremstillingen av polykarbonatet, på ønsket tidspunkt. Når stabilisatorsystemet i blandinger i henhold til oppfinnelsen skal bestå av karbonatstabilisator samt fosforstabilisator, f.eks. fenylneopentylfosfitt eller diisodecylpentaeryltrimetildifosfitt eller liknende, kan dette systemet likeledes tilsettes polykarbonatblandingen som ovenfor omtalt, siden de anvendbare fosforholdige forbindelser generelt også er oppløselige i polykarbonater.

Det skal fremheves at blandinger i henhold til oppfinnelsen ved siden av karbonatstabilisator eller ovenfor beskrevne stabilisatorsystem også kan inneholde andre tilsetninger, f.eks. smøremidler, antioksydanter, fargestoffer, pigmenter, fyllstoffer og liknende. Alle slike kjente tilsetninger som f.eks. pigmenter av typen hvite blakningspigmenter som bly-, sink-, titan- og anti-monoksyd, røde, brunrøde og brune uorganiske pigmenter av forskjellige jernoksyder, kadmiumgult, -rødt og -brunrødt som kadmiumsulfoselenider, -sulfider og liknende, grønnpigmenter; blåpigmenter som jern- og ultramariublått; sot; jernoksydsvart og liknende. Særlig egnede pigmenter er f.eks. "pigmentblått" 15 C.I. 74160 "Diluted Black-PDS" 161 B-192, "Solventfiolett" 13 C.I. 60725,

133760

8

gult 37 C.I. 77199, kadmiurnødt C.I. 77196, "Croton" ektgrønn-
toner 4D-3600, "Amaplast" gult GHS,
PDS 987 "Thermax" blåsort, marineblått,
skarlagensrødt 10177, skarlagensrødt 10051,
ftalocyaninpigmenter som f.eks. kopperftalocyanin
("Monastral" ektblått B eller "Heliogenblått" BA), klorerte kopper-
ftalocyaniner ("Monastral" ektgrønt G eller "Heliogengrønt" GA),
sulfonerte kopperftalocyaniner, metallfrie ftalocyaninfargestoffer
("Monastral" ektblått G) og ftalocyaninderivater hvor ett eller
flere av de ytre hydrogenatomer er erstattet med andre grupper som
halogen, alkyl, aryl, amino, nitro, substituert amino, sulfo,
karboksy, alkoksy, aryløksy, tiocyano og liknende.

Alle polykarbonater som er fremstilt på forskjellige
av de kjente måter kan brukes i blandinger ifølge oppfinnelsen.
Polykarbonatet kan være fremstilt fra et dihydroksy-di-arylalkan
og fosgen eller et diester av en karbonsyre, som f.eks. beskrevet
i kanadiske patenter 578 588, 578 975, 594 305 og US patenter
3 028 365 og 2 999 835. Andre fremstillingsmåter for polykarbo-
nater som kan brukes i blandinger ifølge oppfinnelsen er f.eks.
"Polycarbonate" av William F. Christopher og Daniel W. Fox og
likeledes beskrevet i de ovenfor siterte samt nedenstående US
patenter: 2 999 846, 3 153 008, 3 215 668, 3 187 065, 2 970 131,
2 964 794, 2 991 273, 3 094 508, 3 215 667, 3 277 740,
3 248 414, 3 148 172, 3 380 965, 3 014 891, 3 320 211,
3 277 055, 3 280 078, 3 271 368, 3 271 367, 3 261 308
og 3 251 803.

Blandingene ifølge oppfinnelsen er egnet generelt til
alle formål hvor polykarbonater kommer på tale og særlig der hvor
det forlanges stor flammebestandighet. For eksempel kan blandingen
i henhold til oppfinnelsen brukes til fremstilling av masker, inter-
iørdekorasjonsplater, strukturkomponenter for interiørbetrekning
av fly, elektrisk utstyr som f.eks. klemlister, hjelmer, veggbe-
trekk og liknende.

I det følgende er det oppført eksempler på fremstil-
ling av fire forskjellige polykarbonater, betegnet polymer 1 - 4.
De anførte delmengder (T) og prosentangivelser er på basis av vekt
hvis intet annet er anført.

Som polymer 1 fremstilte man et kopolykarbonat av
4,5 mol-% tetrabrom-bisfenol-A og 95,5 mol-% bisfenol-A på følgende

måte:

492,5 T 2,2-bis-(4-hydroksyfenyl)-propan (bisfenol-A) (2,16 mol) og 55,5 T 2,2-bis-(3,5-dibrom-4-hydroksyfenyl)-propan (tetrabrom-bisfenol-A) (0,102 mol) og 3,4 T p-tert.-butylfenol ble suspendert i 1958 T vann og omrørt godt i en trehalskolbe forsynt med gassinnledningsrør og dråpetrakt for innføring av væske. Ved gjennombobling av nitrogen i løpet av 15 minutter ble oksygenet fjernet fra den suspenderte oppslemming og deretter tilsatte man 361,6 T 50%-ig vandig oppløsning av natriumhydroksyd. Deretter ble reaksjonskolben avkjølt utenfra til 25°C og man tilsatte 1149 T metylenklorid. Under røring ledet man så mye fosgen gjennom reaksjonsblandingen på en slik måte at blandingen i løpet av 100 minutter opptok 268,5 T (2,71 mol) COCl₂. Samtidig med begynnende fosgenering tildryppet man 50%-ig vandig natronlut i så stor mengde at reaksjonsblandingen i løpet av 80 minutter opptok 109 T. Temperaturen ble holdt på 25°C under fosgeneringsreaksjonen ved nødvendig kjøling. Etter avsluttet fosgenering ble reaksjonssuspensjonen overført til en mikser hvor man tilsatte omtrent 2 T trietylamin og blandingen ble bearbeidet til en dypflytende deig. Denne deig ble for å fjerne elektrolyter vasket med fosforsyre og deretter med vann. Det fremstilte polykarbonatet ble opparbeidet som et tørt pulver og hadde en relativ viskositet på 1,3, bestemt ved 25°C med en oppløsning av 0,5 T polymer i 100 ml metylenklorid. Den kopolymeren inneholder 5 - 5,3 % brom.

Som polymer 2 fremstilte man et kopolykarbonat ut fra 10 mol-% tetrabrom-bisfenol-A og 90 mol-% bisfenol-A på følgende måte:

Man gjentok fremstillingen av polymer 1 med den forskjell at 464,3 T bisfenol-A (2,03 mol), 125,1 T tetrabrom-bisfenol-A (0,23 mol) og 3,38 T p-tert. butylfenol ble suspendert i 1958 T vann.

Den fremstilte polymer hadde relativ viskositet på 1,28, bestemt som tidligere angitt, og et innhold på 11 - 12% brom.

Som polymer 3 laget man et kopolykarbonat av 19 mol-% tetrabrom-bisfenol-A og 81 mol-% bisfenol-A på følgende måte:

Man gjentok fremgangsmåten for fremstilling av polymer 1 med det unntak at 417,2 T bisfenol-A (183 mol) og 233,9 T tetrabrom-bisfenol-A (0,43 mol) ble suspendert i 1958 T vann.

Den fremstilte polymer hadde en relativ viskositet på

1,25 bestemt som ovenfor og inneholdt 18 - 19% brom.

Polymer 4 ble fremstilt slik:

454 T 4,4'-dihydroksydifenyl-2,2-propan og 9,5 T p-tert. butylfenol ble suspendert i 1500 T vann og rørt godt i en trehalskolbe hvor man fjernet oksygenet i blandingen ved gjennombobling av nitrogen i 15 minutter. Deretter fylte man på 355 T 45%-ig vandig natriumhydroksydoopløsning og 1000 T metylenklorid. Blandingen ble avkjølt til 25°C og man innledet ved denne temperatur 237 T fosgen jevnt i løpet av 120 minutter. 15 henholdsvis 30 minutter etter begynnelsen av fosgeninnføringen tilsatte man hver gang 75 T 45%-ig vandig natriumhydroksydoopløsning. Oppløsningen ble tilsatt 1,6 T trietylamin og blandingen rørt videre i 15 minutter. Det dannet seg en høyviskøs oppløsning hvor viskositeten ble regulert ved tilsetning av metylenklorid og hvorefter den vandige fase ble fraskilt. Den organiske fase ble vasket salt- og alkali-fri med vann. Man utvant polykarbonatet av den vaskede oppløsning og tørket det. Det fremstilte polykarbonat hadde en relativ viskositet på 1,32 målt ved 20°C som 0,5%-ig oppløsning av den polymere i metylenklorid, hvilket tilsvarer en molvekt på ca. 34 000.

Med de fremstilte polymere 1 - 4 og polymerblandingene som ble fremstilt fra disse ifølge de nedenstående tabellene I - III, gjennomførte man forsøk for bestemmelse av reologiske og fysikalske egenskaper samt flammebestandighet for disse, og resultatene er likeledes oppført i tabell I - III.

De forsøk som ble gjennomført med de forskjellige polymere og blandinger av disse, skjedde på følgende måte:

Måling av smeltestabilitet ved 300°C. "Instron"-forsøket gir smelteviskositeten ($P \times 10^{-4}$) etter 5, 35 og 65 minutters oppholdstid i sylindren i "Instron"-apparatet ved 300°C under en skjærbelastning på 72 sek⁻¹. Forandringen i den bestemte viskositet mellom 5 og 65 minutter under forsøket er en god målestokk på stabiliteten hos den polymere som prøves. Ved stort fall i viskositeten mellom 5 og 65 minutter må den polymere betegnes som ustabil og ved tilsvarende lite fallviskositet betegnes som stabil.

Prøvenes relative viskositeter ble målt på det opprinnelige granulat og på en ekstruderingsstang i 65 minutter ved oppløsning av 0,5 g av den polymere i 100 ml metylenklorid og måling ved 25°C.

"Izod"-slagfastheten ble målt ifølge ASTM norm D-256

med slagdybder på 3,18 og 6,36 mm.

Prosesatsen av de materialer som tilsvarende klasse 1 i U.L. flammebestandighetskravene ble målt i henhold til U.L. memorandum bulletin, nr. 94, "Burning Tests of Plastics", 9. desember 1959, Underwriter's Laboratories, Inc.. Ved disse prøver blir pressede prøvebiter på 1,6 x 12,7 x 152 mm oppstilt vertikalt på en slik måte at deres nedre ende befinner seg 9,5 mm over øvre ende av en Bunsenbrenner, og brennerflammen reguleres slik at man får en blå flamme med 19 mm høyde. Denne antennelsesflamme anbringes midt under prøvestykkets nedre ende og står der i 10 sekunder, tas deretter bort og man noterer varigheten av etterbrenning og ettergløding av prøvestykket etter at flammen er fjernet. Hvis etterbrenningen og etterglødingen er slukket i løpet av 30 sekunder etter fjerningen av antennelsesflammen, anbringes flammen umiddelbart under prøvestykket på nytt i ytterligere 10 sekunder, tatt deretter bort og man noterer varigheten av etterbrenningen og/eller glødingen.

Varigheten av etterbrenning eller ettergløding av det enkelte prøvestykket bør ikke overstige 30 sekunder, og gjennomsnitt av 3 prøvestykker (6 tenningsprosesser) bør ikke overstige 25 sekunder. Dessuten skal prøvestykket ikke brukes helt opp under forsøkene. Med andre ord må samtlige (100%) av prøvestykkene bestå 30 sekundersprøven. Materialer som ikke oppfyller de ovenfor beskrevne krav eller som avgir brennende partikler eller dråper, selv om disse bare brenner kortvarig under forsøkene, blir ikke oppført i klasse 1 i følgende tabeller.

Reologiske og fysikalske egenskaper og flammebestandighetsdata for stabilisert ikke-stabilisert polykarbonat (Polymer 1.)

Tabell I

Stabilisatorsystem Farge	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek ⁻¹			Relativ viskositet		"Izod"-slag-		U.L.flammebe- standighet prøvestykke 1,6mm tykt klasse I
	"Instron"-reometer (P x 10 ⁻⁴)			Utgangs-	eks-	fasthet		
	5min	35min	65min	granulat	trudert	kgm/cm	Slagdybde mm	
0,05% "polygard" natur- tris-(blandet mono-lig og dinonylfenyl)- fosfitt	1,02	0,90	0,67	1,296	1,259	0,926	0,103	20
0,05% "Polygard" + na- 0,01% triisooktyl- fosfat	1,46	1,23	0,29-0,14	1,329	1,290	0,908	0,125	90
0,05% "Polygard" + na- 0,01% triisooktyl- fosfat	1,32	0,58	0,23-0,12	1,322	1,244	0,897	0,114	65
0,05% "Polygard" + na- 0,01% triisooktyl- fosfat	1,51	1,25	0,20-0,10	1,332	-	-	-	90
0,2% "Polygard" beige (1)	1,20	1,20	0,63-0,36	-	-	-	-	-
Intet avo- kado (3)	1,11	1,03	1,03	1,326	1,308	-	-	-
Intet avo- kado (3)	1,20	1,06	1,06	-	-	-	-	-
0,2% "Polygard" beige (2)	1,23	0,92	0,18	1,316	-	-	-	-
Intet beige (2)	0,72	0,62	0,48	1,323	1,276	0,114	0,087	20

Tabell I forts.

Stabilisatorsystem	Farge	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek "Instron"-repmeter (P x 10 ⁻⁴)			Relativ viskositet		"Izod"-slag- fasthet kgm/cm	U.L. flammebe- standighet prøvestykke 1,6mm tykt klasse 1
		5min	35min	65min	Utgangs- granulat	eks- trudert streng etter 65 min.		
Intet	grønn (4)	1,51	1,28	0,48	-	-	-	-
Intet	svart (5)	1,50	0,99-0,84	0,48- 0,34	-	-	-	-
Intet	gjennom- siktig hvitt (6)	1,44	0,91- 0,84	0,31- 0,23	-	-	-	-
0,2% tetrafenyl- tinn	natur- lig	1,44	1,56	1,66	1,332	1,345	-	0
0,1% tetrafenyl- tinn	natur- lig	1,22	1,27	1,30	1,334	1,342	-	-
0,05% tetrafenyl- tinn	natur- lig	1,34	1,33	1,27	1,341	1,339	-	-
0,01% tetrafenyl- tinn	natur- lig	1,30	1,15	0,74	1,327	1,317	-	-
0,3% Ba-Cd-karbok- sylat	natur- lig	0,73	0,62	0,53	1,318	1,271	-	-
0,3% Ba-Cd-Zn- karboksylat	natur- lig	0,58	0,53	0,42	1,289	1,265	-	-
0,3% Ba-Cd- laurat	natur- lig	0,67	0,58	0,48	1,310	1,272	-	-
0,3% Ba-Cd-Zn- laurat	natur- lig	0,53	0,53	0,53	1,291	1,265	-	-
0,3% barium- metaborat	natur- lig	1,13	0,87	0,82	1,324	1,299	0,169 0,103	50

133760

14

De farger som er oppført i tabell I med indekstallene (1) - (6) ble dannet ved tilblending av følgende fargepigmentmengder pr. kg polykarbonat:

	<u>Tilsetning</u>	<u>%</u>
(1)	titandioksyd	0,883
	fortynnet sortpigment	0,013
	Kadmiumorange	0,004
	kadmiumgult	0,0018
	"Polygard"	0,208
(2)	titandioksyd	0,438
	fortynnet sortpigment	0,0053
	kadmiumorange	0,0017
	kadmiumgult	0,0009
	"Polygard"	0,208
(3)	titandioksyd	0,402
	fortynnet sortpigment	0,358
	kadmiumgult	0,124
	ftalogrønt	0,0025
(4)	ftalogrønt	0,0044
(5)	fortynnet sortpigment	0,33
(6)	bariumsulfat	0,33

Reologiske og fysikalske egenskaper og flammebestandighetsdata for polykarbonater
 flammedempet med jordalkalimetallkarbonater.

Tabell II

Poly- mer	Stabilisator- system	Farge	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek-1 "Instron"-reometer (P x 10 ⁻⁴)			Relativ viskositet		"Izod"-slag- fasthet		U.L. flammebe- standighet prøvebit 1,6 mm tykk klasse 1
			5min	35min	65min	Utgangs- granulat	trudert streng etter 65 min..	eks- trudert	kgm/cm Slagdybde mm 3,18 6,36	
1	0,33% kalcium- karbonat	DW	1,39	1,25	1,02	-	-	-	-	-
1	0,165% kalcium- karbonat	DW	1,20	1,10	1,05	1,323	1,310	-	-	-
1	0,0825% kal- ciumkarbonat	DW	1,37	1,20	1,05	1,330	1,308	-	-	-
1	0,3% barium- karbonat	DW	1,39	1,39	1,39	1,318	1,322	0,131	0,087	70
1	0,2% barium- karbonat	DW	1,37	1,30	1,30	1,337	1,335	-	-	-
1	0,1% barium- karbonat	DW	1,49	1,17	1,20	1,342	1,326	0,136	0,103	100
1	0,05% barium- karbonat	DW	1,47	1,27	1,15	1,328	1,325	0,381	0,098	100
1	0,01% barium- karbonat	DW	1,54	1,10	0,67	-	-	0,125	0,108	90
1	0,3% stron- tiumkarbonat	DW	1,42	1,35	1,35	-	-	0,152	0,092	-
1	0,3% natrium- karbonat	DW	1,51	2,35	2,35	-	-	-	-	-

133760

Tabell II forts.

poly- mer	Stabilisator- system	Farge	Smeltestabilitet -1 ved 300°C/72 sek		Relativ viskositet		"Izod-slag- fasthet		U.L. flammebe- standighet	
			"Instron"-reometer (P x 10-4)		Utgangs- granulat		kgm/cm		prøvebit	
			5min	35min	65min	trudert streng etter 65 min.	3,18	6,36	1,6mm tykk	%
1	0,3% magne- siumkarbonat	DW	0,36	ned- brutt	ned- brutt	-	-	-	-	-
1	0,3% barium- karbonat	DW	1,46	1,34	1,34	1,332	0,13	0,11	80	80
1	0,3% barium- karbonat	DW	1,48	1,32	1,32	1,347	0,13	0,103	80	80
1	0,3% barium- karbonat	DW	1,48	1,42	1,32	1,329	0,11	0,103	60	60
1	0,2% fenyl- neopentyl- fosfitt + 0,3% barium- karbonat	DW	1,30	1,15	1,15	1,326	0,942	0,103	80	80
4	Intet	na- tur- lig	1,01	0,65	0,65	-	-	-	-	-
4	0,3% barium- karbonat	DW	0,94	0,91	0,91	-	-	-	-	-
4	0,3% natrium- karbonat	DW	0,43	0,14	ned- brutt	-	-	-	-	-
2	0,3% barium- karbonat	DW	0,55	0,60	0,60	1,253	0,08	0,052	100	100

Tabell II forts.

Polymer system	Stabilisator- Farge	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek			Relativ viskositet		"Izod"-slag-		U.L. flammebe- standighet
		"Instron"-røometer			Utgangs- granulat	eks- trudert	fasthet	prøvebit	
		(P x 10 ⁻⁴)							
		5 min	35min	65min		streng etter 65 min.	kgm/cm	Slagdybde mm	1,6mm tykk klasse 1 %
2	0,2% fenyl- neopentyl- fosfitt + 0,3% barium- karbonat	0,55	0,46	0,45	1,253	1,232	0,081	0,059	100
2	0,2% fenyl- neopentyl- fosfitt + 0,5% barium- karbonat	0,54	0,51	0,51	1,253	1,237	0,054	0,038	100
2	Intet	natur- 0,84	0,36	ned- brutt	1,276	1,232	0,103	0,092	87

* = gjennomskinnelig hvitt

Tabel III

Verdier målt på ugjennomsiktige beige (1)-fargede produkter av polymer 1

Anvendt stabilisatorsystem	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek			Relativ viskositet		"Izod"-slagfasthet		U.L. flammebestandighet	
	"Instron"-rheometer			Utgangsgranulat	trudert streng etter 65 min.	kgm/cm	mm	prøvebit	1,6mm tykk
	5min	35min	65min						
	(P x 10 ⁻⁴)								%
0,33% kalciumkarbonat (2)	1,20	0,91	0,74	1,312	1,311	-	-	-	-
0,33% bariumkarbonat (2)	1,10	1,06	1,10	1,313	1,309	-	-	-	-
0,2% polygard	1,23	0,92	0,18	1,316	-	-	-	-	-
0,3% bariumkarbonat	1,10	1,10	1,10	1,325	1,324	0,147	0,098	70	70
0,3% bariumkarbonat	1,15	1,15	1,15	1,323	1,328	0,147	0,098	80	80
0,2% PNPP *	1,25	0,68	0,41	-	-	-	-	-	-
0,2% PNPP + 0,3% BaCO ₃	1,25	1,08	1,03	-	-	-	-	-	-
0,1% PNPP + 0,5% BaCO ₃	1,35	1,22	1,15	1,332	1,311	0,136	0,087	100	100
0,1% PNPP + 0,1% BaCO ₃	1,39	1,22	0,98	1,331	1,302	0,136	0,131	60	60
0,3% PNPP + 0,5% BaCO ₃	1,15	0,98	0,87	1,324	1,296	0,131	0,136	90	90
0,3% PNPP + 0,1% BaCO ₃	1,11	0,84	0,62	1,324	1,283	0,131	0,125	80	80
0,2% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + 0,3% BaCO ₃	1,42	1,19	1,12	-	-	-	-	-	-
0,1% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + 0,5% BaCO ₃	1,42	1,32	1,25	1,325	1,314	0,103	0,087	100	100

* fenylneopentylfosfitt

Tabell III fortg.

Verdier målt på ugjennomsiktige beige (1)-fargede produkter av polymer 1						
Anvendt stabilisatorsystem	Smeltestabilitet ved 300°C/72 sek		Relativ viskositet		"Izod"-slagfasthet kgm/cm	U.L. flammebestandighet prøvebit Slagdybde mm 3,18 6,36 klasse 1
	"Instron"-repmeter (P x 10 ⁻⁴)		Utgangsgranulat	eks- trudert streng etter		
	5min	35min	65min	65 min.		
0,1% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + BaCO ₃	1,42	1,18	1,06	1,325	1,303	0,125 0,098 100
0,3% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + 0,5% BaCO ₃	1,25	0,89	0,89	1,324	1,296	0,141 0,092 100
0,3% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + 0,1% BaCO ₃	1,15	0,87	0,77	1,334	1,290	0,125 0,125 100
0,2% polygard + 0,3% BaCO ₃	1,27	1,20	1,20	-	-	0,147 0,076 80
0,2% diisodecylpentaerytrityldifosfitt + 0,3% BaCO ₃	1,32	1,10	1,03	-	-	0,158 0,092 100
0,1% ³ PNPP + 0,1% SrCO ₃	1,49	1,20	0,98	1,335	1,304	0,098 0,092 80
0,1% ³ PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,49	1,08	1,01	1,321	1,308	0,125 0,114 60
0,3% ³ PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,20	0,72	0,65	1,340	1,283	0,131 0,092 50
0,2% ³ PNPP + 0,3% SrCO ₃	1,30	0,94	0,74	1,344	1,280	0,158 0,087 60
0,2% ³ PNPP + 0,3% BaCO ₃	1,32	1,13	1,03	1,334	1,310	0,103 0,087 70

133760

Beigefargen ⁽¹⁾ på produktet oppført i tabell III ble oppnådd med den oppskrift som er angitt for produkter i tabell I under indeks (2).

(2) Kalcium- og bariumkarbonatet ble strødd ut på overflaten av det fargede polymergranulat i blandetrommelen og den polymere ekstrudert på nytt.

Eksempel 1.

For påvisning av den synergistiske virkning av kombinasjonen av fosfitt-varmestabilisatorer og karbonatstabilisatorer i blandinger ifølge oppfinnelsen for å oppnå bedre fargestabilitet hos produktene, fremstilte man en prøve av et ugjennomsiktig beige-farvet produkt av polymer 1 som inneholdt nedenstående fargepigmenter i de angitte konsentrasjoner i prosent:

titandioksyd	0,438
fortynnet sortpigment	0,0053
kadmiumorange	0,0017
kadmiumgult	0,0009

Prøver av disse produkter ble oppløst til en 5%-ig polymeroppløsning i metylenklorid. Pigmentene ble frafiltrert gjennom et trykkfilterapparat og filtratet som var fritt for faste stoffer ble deretter spektrofotometrisk analysert. Gulindeksen (YI) ble regnet ut fra analyseresultatene. Gulindeksen er et sammenlikningsmål for gulningsgraden for forskjellige prøver som kan sammenliknes med hverandre. Jo høyere gulindeksen er desto større er gulningsgraden. Gulindeksen ble regnet ut etter følgende formel

$$Y.I. = \frac{128X - 106Z}{Y}$$

Y

hvor X, Y og Z betegner de tristimulusverdier som ble regnet ut av integratoren i det skrivende GE spektrofotometer for å lokalisere fargen i fargerommet.

Man fikk de nedenstående verdier:

<u>Stabilisatorsystem</u>	<u>Y.I.</u>
Intet	106,8
0,2% bariumkarbonat	205,9
0,3% bariumkarbonat	180,6
0,2% fenylneopentylfosfitt	71,9
0,1% PNPP + 0,1% BaCO ₃	17,6
0,1% DIPD + 0,1% BaCO ₃	19,6

Man oppnådde ikke samme synergistiske virkning når de samme stabilisatorsystemer ble brukt i polykarbonater som ikke inneholdt brom.

Ytterligere data som ble målt på beigefargede ugjennomsiktige blandinger fremstilt som i foreliggende eksempel ut fra polymer 1, kan tas fra fig. 3 og 4, og virkningen av stabilisator i blandinger ifølge oppfinnelsen fremstilt med polymer 2 fremgår grafisk av fig. 5.

Eksempel 2 og 3.

Et kopolykarbonat av 4,4'-dihydroksydifenyl-2,2-propan og 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydroksyfenyl)-propan inneholdende omtrent 4,8 vekt% brom fremstilles ifølge metoden anvendt for polymer 1. Kopolykarbonatet har en relativ viskositet på 1,306 målt i en oppløsning av 0,5 deler polymer i 100 ml metylenklorid ved 25°C. Smeltestabilitetsdata og relative viskositeter målt i henhold til overnevnte metode for det ustabiliserte kopolykarbonat og for kopolykarbonatet inneholdende 5 vekt% bariumkarbonat fremgår av tabell IV.

Eksempel 4-11.

Et homopolykarbonat av 4,4'-dihydroksydifenyl-2,2-propan fremstilt ifølge metoden anvendt for polymer 4 og med en relativ viskositet på 1,319 (målt på en oppløsning av 0,5 deler polymer i 100 ml metylenklorid ved 25°C) blandes med kopolykarbonatet ifølge eksempel 2 og 3. Blandinger inneholdende 1 vekt% og 2 vekt% brom respektiv fremstilles. Smeltestabilitetsdata og relative viskositeter for ustabiliserte og stabiliserte blandinger fremgår av tabell IV.

TABELL IV.

Reologiske og fysikalske data på flammemotstandsdyktig polykarbonat stabilisert ved alkalijordmetallkarbonat.

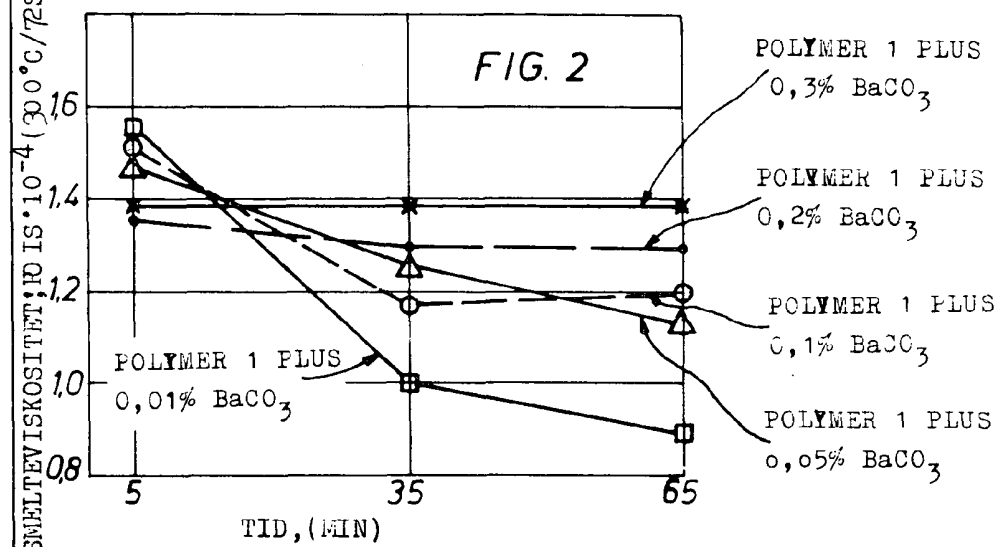
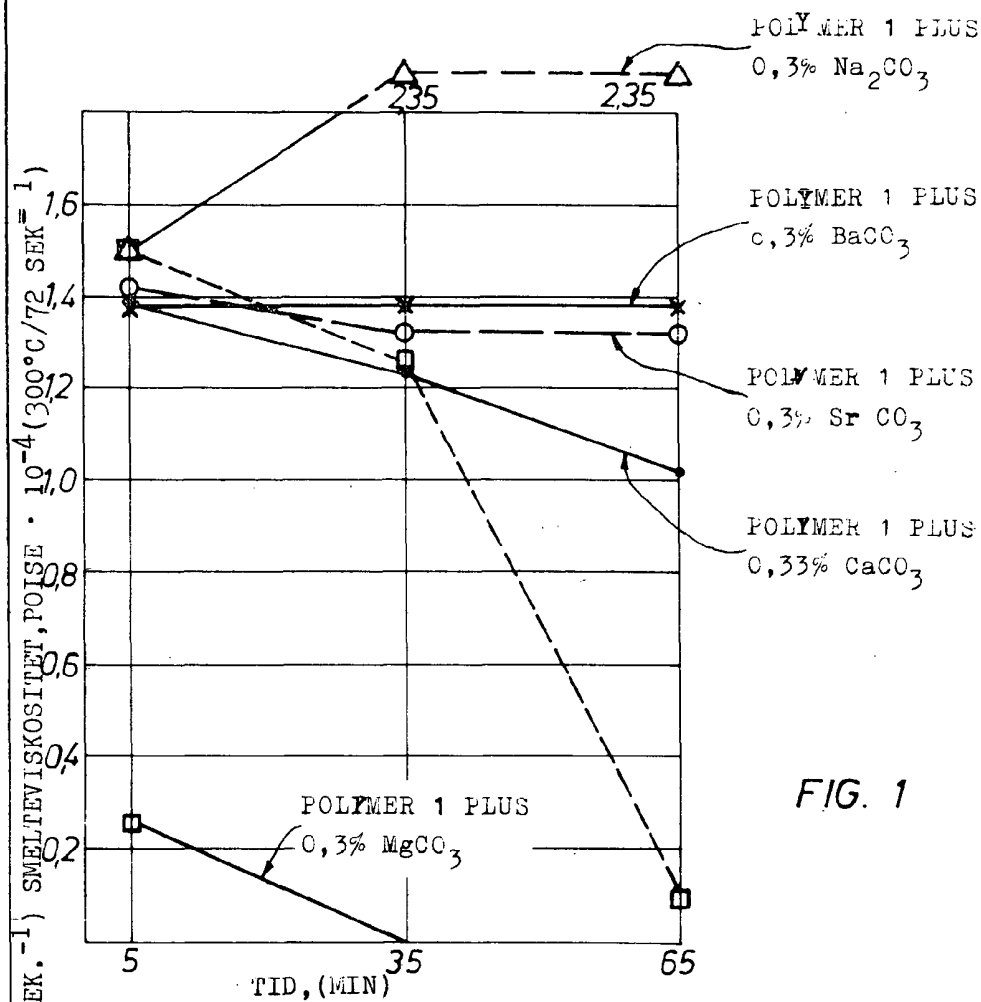
Smeltestabilitet ved 300°C/72 sekunder⁻¹

Vekt% Br	Stabilisator	Instron reometer (poise x 10 ⁻⁴)			Relative viskositeter	
		5 min.	35 min.	65 min.	Original pellets	65 minutters streng
4,8	Ingen	1,18	1,03	1,00	1,306	1,293
4,8	5% BaCO ₃	1,06	1,08	1,13	1,294	1,293
1,0	Ingen	1,03	0,98	0,96	1,333	1,326
2,0	Ingen	1,07	1,01	0,99	1,323	1,318
1,0	0,01% BaCO ₃	0,99	0,97	0,97	1,330	1,327
1,0	5% BaCO ₃	0,73	0,80	0,86	1,303	1,298
2,0	0,01% BaCO ₃	1,05	1,00	0,97	1,322	1,316
2,0	0,01% SrCO ₃	1,07	1,01	0,97	1,320	1,319
2,0	5% SrCO ₃	0,49	0,46	0,46	1,307	1,276
2,0	5% BaCO ₃	0,77	0,82	0,87	1,295	1,291

P a t e n t k r a v :

1. Termoplastisk formmasse til fremstilling av flammebestandige formlegemer, bestående av ett eller flere aromatiske homo- eller/og kopolykarbonater idet massen inneholder minst ett bromert polykarbonat med aromatisk bundet brom samt eventuelt ytterligere vanlige tilsetningsstoffer, k a r a k t e r i s e r t v e d at formmassen inneholder 0,01-5 vekt%, referert til polykarbonatenes samlede vekt, av barium-, strontium- eller kalsiumkarbonat som stabilisatorer.
2. Termoplastisk formmasse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder organisk fosfit som ytterligere stabilisator.

133760



PNPP = PENYL NEOPENTYL FOSFIT

133760

FIG. 3

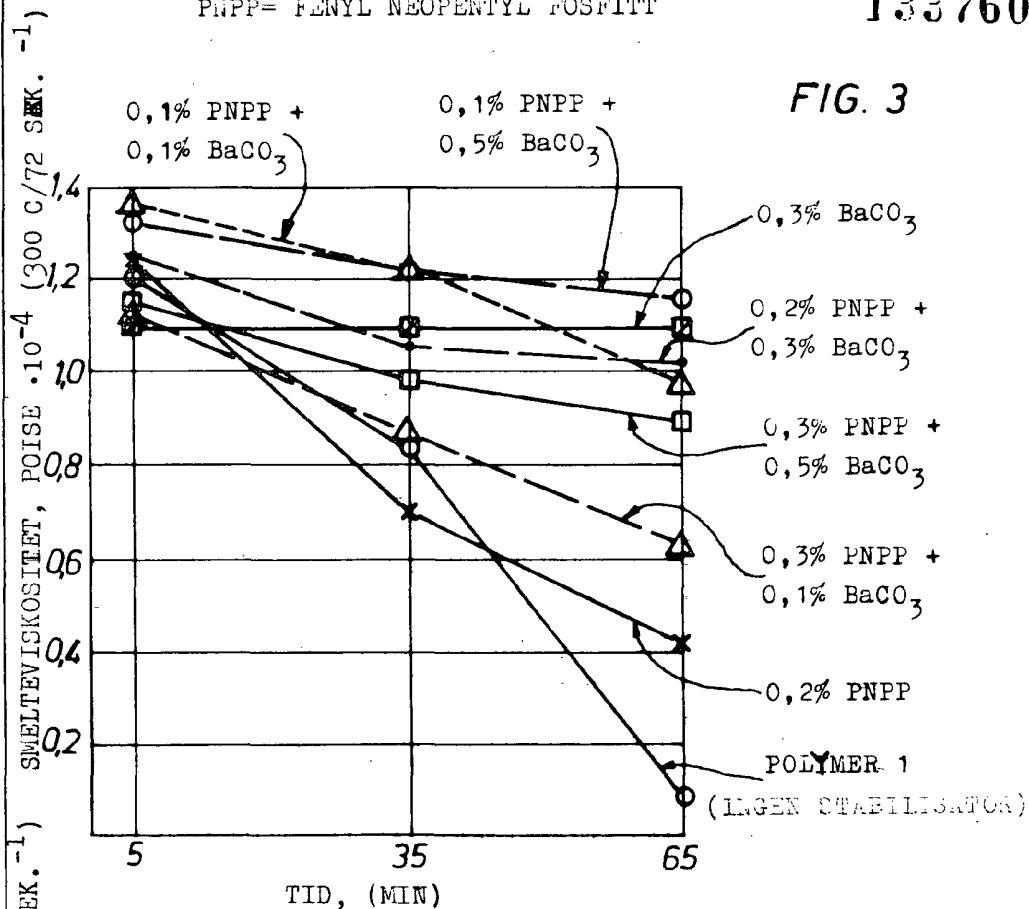
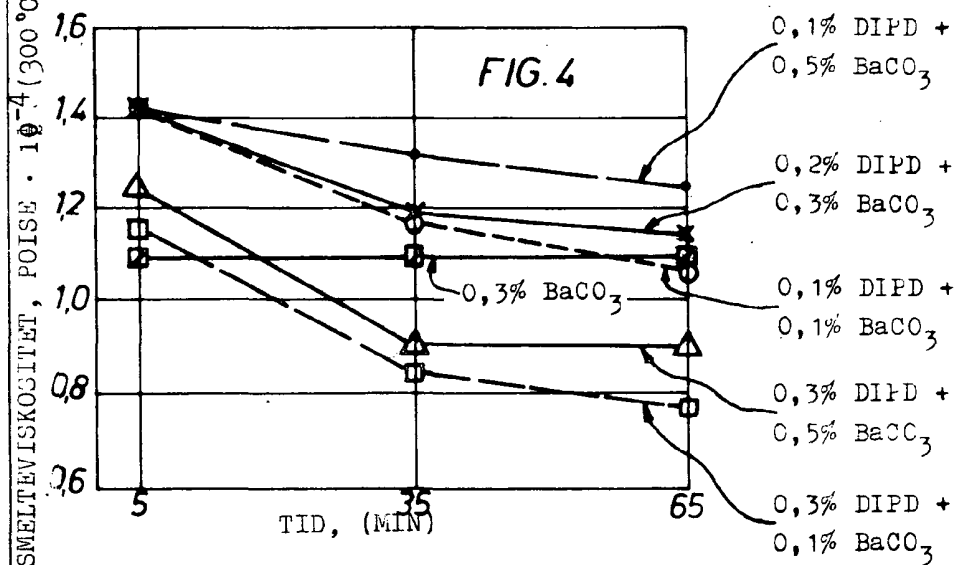


FIG. 4



DIPD = DI-ISODECYL-PENTAERYTRITYL-DIFOSFIT

133760

PNPP= FENYL NEOPENTYL FOSFITT

FIG. 5

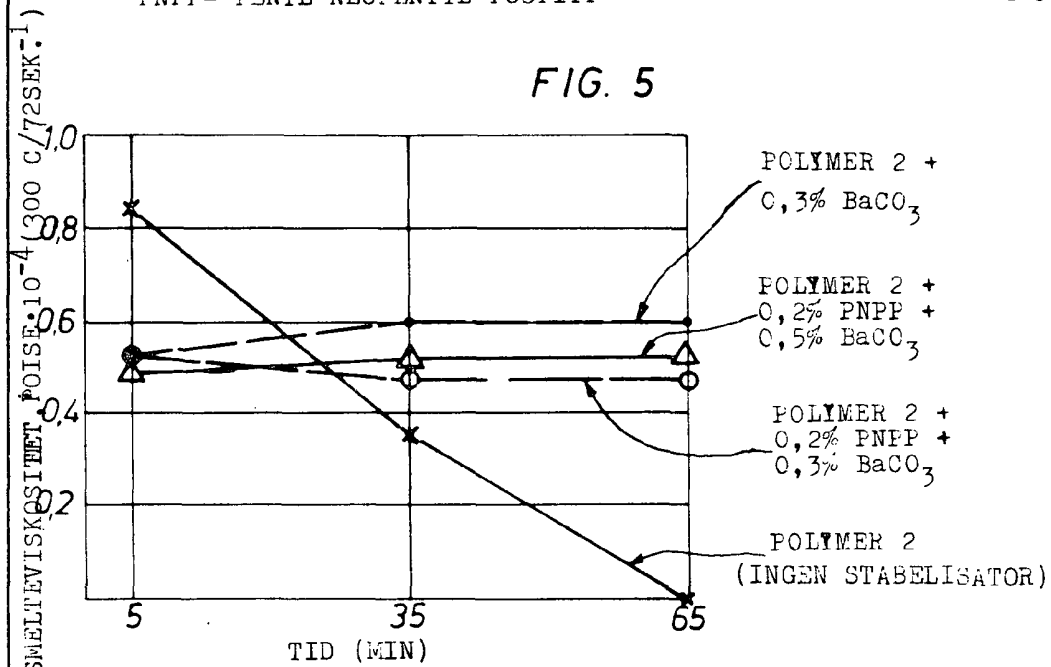


FIG. 6

