
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7908811

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Vlamvertragende, polycarbonaat bevattende materialen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08L69/00, C09K3/28, C08K5/00, C08K5/42.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908811.
- ②2 Ingediend 6 december 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 7 december 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 967399.
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 10 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vlamvertragende, polycarbonaat bevattende materialen.

De uitvinding heeft betrekking op vlamvertragende, polycarbonaat bevattende materialen en meer in het bijzonder op vlamvertragende materialen die een aromatisch carbonaatpolymeer en een geringe hoeveelheid van een mengsel van een metaalzout van een organisch sulfonaat of een organische carboxylaat en een organische gehalogeneerde verbinding bevatten.

Er zijn vele vlamvertragende toevoegsels bekend waarmee produkten gemengd worden ten einde deze zelfdovend of vlamvertragend te maken. Deze vlamvertragende toevoegsels worden toegepast in hoeveelheden van 5 - 20 gew.% om het branden van brandbare produkten te doven. Gebleken is dat deze hoeveelheden een nadelig effect kunnen hebben, hetgeen leidt tot verlies aan waardevolle fysische eigenschappen van de polycarbonaatharsen.

Verrassenderwijs werd nu gevonden dat een aromatisch polycarbonaat vlamvertragend gemaakt kan worden door hierin een geringe hoeveelheid van een mengsel van bepaalde toevoegsels op te nemen, welke toevoegsels inert zijn en geen achteruitgang van de eigenschappen van het aromatische polycarbonaat bewerkstelligen. Het unieke van het volgens de uitvinding toegepaste mengsel van toevoegsels is dat zelfs zeer geringe hoeveelheden hiervan het aromatische polycarbonaat vlamvertragend maken. De toe te passen hoeveelheid van het mengsel van toevoegsels kan uiteenlopen en bedraagt bij voorkeur circa 0,01 - 5,0 gew.%, betrokken op het aromatische polycarbonaat.

Het volgens de uitvinding als toevoegsel in het aromatische polycarbonaat opgenomen mengsel wordt gevormd door een metaalzout van een monomeer of polymeer organisch sulfonaat of organisch carboxylaat en een monomere of polymere organische gehalogeneerde verbinding, waarin het metaalzout een alkalimetaalzout en/of aardalkalimetaalzout is. Deze metalen zijn natrium, lithium, kalium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium en barium.

Het metaalzout van het monomere organische sulfonaat is een verbinding met de formule $R(SO_3M)_n$ of $R[(SO_3)_2M']_n$, waarin n een getal met een waarde van 1 - 4 voorstelt, M een alkalimetaal-kation, M' een aardalkalimetaal-kation en R een alkylgroep met 1 - 18 koolstofatomen of een arylgroep met 6 - 10 koolstofatomen, welke alkyl- en arylgroep al dan niet gesubstitueerd kunnen zijn door halogeen (F, Cl, Br, I). De door R voorgestelde arylgroep kan eventueel ook gesubstitueerd zijn door nitro, C_1-C_{18} -alkyl of C_6-C_{10} -aryl of een combinatie hiervan.

Monomere organische sulfonaten die volgens de uitvinding in het bijzonder de voorkeur verdienen, zijn verbindingen met de formule $R(SO_3M)$,

7908811

waarin R een arylgroep met 6 - 10 koolstofatomen voorstelt, bijvoorbeeld natriumbenzeensulfonaat of kaliumnaftaleen-2-sulfonaat.

De metaalzouten van de polymere organische sulfonaten zijn Verbindin-
gen met de formule $[R'(SO_3M)]_p [R']_q$ of $[R'[(SO_3)_2M']_n] [R']_q$, waarin n,
5 M en M' de hierboven gegeven betekenissen bezitten, $p + q = 2-2000$, en R'
een tweewaardige alifatische, aralifatische of aromatische groep is die al
dan niet gesubstitueerd is door halogeen (F, Cl, Br, I), of mengsels hier-
van.

Polymere organische sulfonaten die volgens de uitvinding in het bij-
10 zonder de voorkeur verdienen, zijn polykaliumpolystyreenpolysulfonaat,
polynatriumpolytrifluoretheensulfonaat en polykaliumpoly(p.chloorstyreen)-
polysulfonaat.

In plaats van het bovenbeschreven metaalzout van een monomeer orga-
nisch sulfonaat, kan men volgens de uitvinding een metaalzout van een mono-
15 meer organisch carboxylaat met de formule $R(CO_2M)_n$ of $R[(CO_2)_2M']_n$ gebrui-
ken, in welke formules n, M, M' en R de hierboven gegeven betekenissen be-
zitten.

De bovenvermelde organische halogeenverbinding is een monomere gehalo-
geneerde verbinding met de formule $R''(X)_m$, waarin X chloor of broom voor-
20 stelt, m een getal is met een waarde die uiteenloopt van 1 tot het aantal
vervangbare waterstofatomen van de monomere gehalogeneerde verbinding, en
R'' een organische groep voorstelt die is afgeleid van een alifatische of
cycloalifatische koolwaterstof met 6 - 20 koolstofatomen, een aromatische
koolwaterstof met 6 - 10 koolstofatomen, difenyl, difenylether, difenyl-
25 sulfon, difenylcarbonaat, een bisfenolverbinding, 1,2-difenoxyethaan, een
Diels-Alder-addukt van hexachloorpentadien en een alkeen, een dieen of
een andere dienofiele verbinding; of een gehalogeneerd oligomeer of poly-
meer dat is afgeleid van een polyalkeen, polystyreen of van een bisfenol-
verbinding in de vorm van een polyester of een polycarbonaat, welke poly-
30 meren homopolymeren of copolymeren zijn.

Voorbeelden van de monomere gehalogeneerde verbindingen die bij voor-
keur worden toegepast, zijn hexachloordifenylsulfon, dichloordifenylsulfon,
tetrachloordifenylsulfon, decabroom-difenylether, 1,2-bis(pentabroomfenoxy)-
ethaan en decabroomdifenylether; de laatstgenoemde verbinding is een voor-
35 beeld van een geval waarin alle vervangbare waterstofatomen gesubstitueerd
zijn door broomatomen. Andere geschikte voorbeelden van deze categorie van
verbindingen zijn hexabroombenzeen, decabroomdifenylcarbonaat, decabroom-
bifenyl, tetrabroom-bisfenyl-A, tetrabroom-bisfenol-S en hexachloorcyclo-
hexaan.

De gehalogeneerde oligomeren en polymeren kunnen zijn afgeleid van een bisfenolverbinding; voorbeelden van bij voorkeur toegepaste verbindingen zijn tetrachloor-bisfenol-A-copolycarbonaat, dichloor-bisfenol-A-copolycarbonaat, statistische mengsels van gehalogeneerde BFA-polycarbonaten, waaronder chloor-broom-BFA-polycarbonaten, of van gehalogeneerde polyalkenen, zoals poly(p.chloorstyreen), poly(dibroomstyreen), polyfenylchloride en poly(chloor-trifluoretheen).

Gehalogeneerde bisfenolen kunnen oxidatief gekoppeld worden onder verkrijging van gechloreerde polyfenyleenoxiden. Werkwijzen voor de bereiding van deze verbindingen zijn bekend en worden in talrijke publikaties beschreven, bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 3.306.874 en 3.306.875.

Gechloreerde bisfenolen kunnen volgens bekende methoden worden omgezet met carbonaat-voorprodukten onder vorming van copolymeren. Zo wordt bijvoorbeeld tetrachloor-bisfenol-A onder bekende omstandigheden omgezet met carbonylchloride onder vorming van tetrachloor-bisfenol-A-copolycarbonaat.

In het algemeen kunnen de componenten, die het vlamvertragende mengsel van de uitvinding vormen, volgens bekende methoden bereid worden. In vele gevallen zijn de materialen in de handel verkrijgbaar.

Men kan volgens de uitvinding ieder aromatisch polycarbonaat toepassen, dat wil zeggen homopolymeren en copolymeren en mengsels hiervan, die kunnen worden bereid door omzetting van een tweewaardig fenol met een carbonaat-voorprodukt. Voorbeelden van enige toe te passen tweewaardige fenolen zijn bisfenol-A [2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan], bis(4-hydroxyfenyl)methaan, 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propaan, 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptaan, 2,2-(3,3'-dichloor-4,4'-dihydroxydifenyl)propaan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrabroom-4,4'-dihydroxydifenyl)propaan en (3,3'-dichloor-4,4'-dihydroxyfenyl)methaan. Andere tweewaardige fenolen van het bisfenol-type zijn eveneens beschikbaar en worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.999.835, 3.028.365 en 3.334.154.

Het is uiteraard mogelijk twee of meer verschillende tweewaardige fenolen toe te passen of een copolymeer van een tweewaardig fenol met een glycol of met een polyester met eindstandige hydroxy- of zuurgroepen of met een tweebasisch zuur in het geval een carbonaatcopolymeer in plaats van een homopolymeer gewenst is voor de bereiding van de aromatische carbonaatpolymeren. Ook kunnen mengsels van de bovengenoemde materialen volgens de uitvinding toegepast worden.

Ook kan men polymere derivaten van een tweewaardig fenol, een dicarbon-

7908811

zuur en koolzuur gebruiken. Deze materialen worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.169.121.

De volgens de uitvinding toegepaste aromatische carbonaatpolymeren kunnen bereid worden onder toepassing van een middel voor het regelen van
5 het molecuulgewicht, een zuuracceptor en een katalysator.

Geschikte zuuracceptors zijn zowel organische als anorganische zuur-acceptors.

Als katalysator kan men elke geschikte katalysator toepassen die de polymerisatie van bisfenol-A met fosgeen bevordert.

10 Ook kan men vertakte polycarbonaten gebruiken, voor de bereiding waarvan een polyfunctionele aromatische verbinding wordt omgezet met een tweewaardig fenol en een carbonaat-voorprodukt onder verkrijging van een thermoplastisch polycarbonaat met willekeurige verdeling van de vertakkingen.

15 Ook kan men mengsels van een lineair polycarbonaat en een vertakt polycarbonaat toepassen.

Desgewenst kunnen de onderhavige vlamvertragende materialen middelen voor het tegengaan van het afdruipe van brandende deeltjes bevatten, welke middelen het gewoonlijk bij vlamvertragende materialen optredende probleem
20 van afdruipe brandende deeltjes verminderen. Geschikte voorbeelden zijn siloxanen, glasvezels, polytetrafluoretheen, tegen hoge temperaturen bestendige elastomeren, koolstofvezels en andere neutrale vezels, glasballetjes, enz.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande voorbeelden, waarin alle genoemde delen en percentages gewichtsdel en resp. gewichtspercentages zijn, tenzij anders vermeld.

VOORBEELD I

Men mengde 100 gew.dln van een aromatisch polycarbonaat, bereid door omzetting van 2,3-bis(4-hydroxyfenyl)propaan en fosgeen in aanwezigheid van
30 een zuuracceptor en een middel voor het regelen van het molecuulgewicht, en met een intrinsieke viscositeit van 0,57, met verschillende hoeveelheden van een fijngemalen gedehydrateerd toevoegsel als opgegeven in Tabel A, door de bestanddelen in een laboratorium-tuimelinrichting aan een tuimelbehandeling te onderwerpen. Het verkregen mengsel werd vervolgens in een
35 extrudeerinrichting met een bedrijfstemperatuur van circa 265°C gevoerd, waarna men het extrudaat tot korrels fijnmaakte.

Daarna vormde men uit de korrels door spuitgieten bij circa 315°C proefstaven van circa 12,7 cm bij 1,27 cm bij circa 0,32-0,16 cm (dikte); verder vervaardigde men vierkante plaatjes van circa 5,1 cm bij circa 5,1 cm

met een dikte van circa 0,32 cm. Men onderwierp de proefstaven, 5 voor elk in de onderstaande tabel opgegeven toevoegsel, aan de beproevingsmethode die beschreven wordt in Underwriters' Laboratories, Inc. Bulletin UL-94, "Burning Test for Classifying Materials". Volgens deze proef worden de
5 aldus onderzochte materialen beoordeeld als V-O, V-I of V-II, op basis van de resultaten van 5 monsters. De V-waarderingen (V is een afkorting van "vertikaal") volgens UL-94 zijn hieronder kort omschreven:

- "V-O": Het branden en/of smeulen na verwijdering van de ontsteekvlam duurt gemiddeld niet langer dan 5 seconden en van geen van de
10 monsters druipen deeltjes af die watten aansteken.
- "V-I": Het branden en/of smeulen na verwijdering van de ontsteekvlam duurt gemiddeld niet langer dan 25 seconden en het smeulen zet zich in verticale richting niet verder dan circa 0,32 cm in het monster voort na beëindiging van het branden; door het smeulen
15 worden watten niet aangestoken.
- "V-II": Het branden en/of smeulen na verwijdering van de ontsteekvlam duurt gemiddeld niet langer dan 25 seconden en van de monsters druipen brandende deeltjes af die watten aansteken.

Een proefstaaf die langer dan 25 seconden na verwijdering van de ont-
20 steekvlam blijft branden, wordt geklassificeerd als "brandend" (niet volgens UL-94 maar volgens de maatstaven die volgens de uitvinding worden gehanteerd). Verder vereist UL-94 dat alle proefstaven in elke groep aan de waardering van het V-type moeten voldoen opdat deze waardering aan de groep kan worden toegekend. Anders ontvangen de 5 staven de beoordeling van
25 de slechtste staaf. Indien bijvoorbeeld één staaf geklassificeerd wordt als V-II en de andere vier als V-O, dan is de waardering voor alle staven V-II.

De resultaten met toevoegsels volgens de uitvinding zijn hieronder vermeld; vergeleken werd met een controlemateriaal, en wel het op de boven-
beschreven wijze bereide aromatische polycarbonaat zonder het onderhavige
30 toevoegsel.

7908811

TABEL A

Onderzoek van vlamvertragende materialen op basis van polycarbonaat
(Intrinsieke viscositeit 0,57, proefmonster van ca. 0,32 cm)

Proef Nr.	Toevoegsel A	Gewichtsdelen per 100 gew.dln	Toevoegsel B	Gewichtsdelen per 100 gew.dln	Uitdooftijd van vlam (seconden)	Aantal afgedropen deeltjes per 5 proefstaven	UL 94 waardering
1	Controle	-	-	-	10,9	16	V-II
2	Natriumbenzeen- sulfonaat	0,1	-	-	4,3	2	V-II
3	-	-	DBDE ^{a)}	0,2	7,3	5	V-II
4	Natriumbenzeen- sulfonaat	0,1	DBDE	0,2	2,8	0	V-O
5	Natrium naftaleen- 2-sulfonaat	0,2	-	-	11,2	6	V-II
6	Natrium naftaleen- 2-sulfonaat	0,02	CDS ^{b)}	0,4	3,6	0	V-O
7	Kalium difenylsulfon- 4-sulfonaat	0,05	-	-	8,8	4	V-II
8	Kalium difenylsulfon- 4-sulfonaat	0,05	DCDS ^{c)}	0,3	4,1	0	V-O
9	-	-	PBS ^{d)}	1,0	4,6	6	V-II
10	Dikalium difenylsulfon- 4,4'-disulfonaat	0,1	PBS	1,0	3,9	0	V-O

a) = decabroomdifenylether

b) = 2,4,4',50-tetrachloordifenylsulfon

c) = 4,4'-dichloordifenylsulfon

d) = poly(4-broomstyreen)

VOORBEELD II

Men herhaalde de in Voorbeeld I beschreven werkwijze, echter met dit verschil dat het gebruikte aromatische polycarbonaat een intrinsieke viscositeit van 0,51 bezat. De resultaten zijn hieronder vermeld:

7908811

790881

TABEL B

Onderzoek van vlamvertragende materialen op basis van polycarbonaat
(Intrinsieke viscositeit 0,51, proefmonster van ca. 0,32 cm)

Proef Nr.	Toevoegsel A	Gewichtsdelen per 100 gew.dln		Gewichtsdelen Toevoegsel per 100 gew.dln	Uitdooftijd van vlam (seconden)	Aantal afgedropen deeltjes per 5 proefstaven	waar- dering
		B					
11	Controle	-	-	-	8,4	11	V-II
12	Natrium poly(styreen- 4-sulfonaat)	0,1	-	-	6,6	3	V-II
13	-	-	DBDE	1,0	5,9	7	V-II
14	Polynatrium poly- (styreen-4-sulfonaat)	0,1	DBDE	1,0	4,4	0	V-O
15	Calciumbenzeen- sulfonaat	0,2	-	-	8	6	V-II
16	-	-	PBS	1,0	5,2	3	V-II
17	Calciumbenzeen- sulfonaat	0,2	PBS	1m0	3,8	0	V-O

VOORBEELD III

Men herhaalde de in Voorbeeld I beschreven werkwijze, echter met dit verschil dat het aromatische polycarbonaat een intrinsieke viscositeit van 0,51 bezat en de dikte van het proefmonster circa 0,16 cm bedroeg. Men
5 verkreeg de onderstaande resultaten:

7908811

7900001

TABEL C

Onderzoek van vlamvertragende materialen op basis van polycarbonaat
(Intrinsieke viscositeit 0,51, proefmonster van ca. 0,16 cm)

Nr.	Toevoegsel	Gewichtsdelen		Gewichtsdelen		Uitdooftijd van Aantal afgedropen UL 94		waardering
		A	B	per 100 gew.dln	per 100 gew.dln	van Aantal afgedropen	5 deeltjes per	
18	Controle	-	-	-	6,3	16	5 proefstaven	V-II
19	Natrium 2,4,5-trichloorbenzeen-sulfonaat	0,2	-	-	3,5	1		V-II
20	-	-	DBDE	1,0	6,2	8		V-II
21	Natrium 2,4,5-trichloorbenzeen-sulfonaat	0,2	DBDE	0,4	3,4	0		V-O
22	Natrium 2,4,5-trichloorbenzeen-sulfonaat	0,2	hexachloor-difenylsulfon	0,4	4,6	0		V-O
23	Natrium 2,4,5-trichloorbenzeen-sulfonaat	0,2	PBS	0,5	3,2	0		V-O
24	Polynatrium poly-(4-chloorstyreen)-sulfonaat	0,1	-	-	5,5	3		V-II
25	Polynatrium poly-(4-chloorstyreen)-sulfonaat	0,1	PBS	0,5	3,1	0		V-O

C O N C L U S I E S:

1. Vlamvertragend, aromatisch carbonaatpolymeer bevattend materiaal, met het kenmerk dat dit materiaal een mengsel bevat van een aromatisch carbonaatpolymeer en een geringe hoeveelheid van een mengsel van een metaalzout van een monomeer of polymeer organisch sulfonaat of organisch carboxyla-
 5 zout van een monomere of polymere organische gehalogeneerde verbinding; welk metaalzout van een monomeer organisch sulfonaat de formule $R(SO_3M)_n$ of $R[(SO_3)_2M']_n$ bezit, in welke formules n een getal met een waarde van 1 - 4 voorstelt, M een alkalimetaal, M' een aardalkalimetaal en R een al-
 10 dan niet door halogeën (F, Cl, Br, I) gesubstitueerde alkylgroep met 1 - 18 koolstofatomen of arylgroep met 6 - 10 koolstofatomen, waarbij, wanneer R een arylgroep voorstelt, deze groep gesubstitueerd kan zijn door nitro, C_1-C_{18} -alkyl of een andere arylgroep of een combinatie hiervan; welk metaalzout van een polymeer organisch sulfonaat de formule
 15 $[R'(SO_3M)_n]_p [R']_q$ of $[R'[(SO_3)_2M']_n]_p [R']_q$ bezit, in welke formules n, M en M' de hierboven gegeven betekenissen bezitten, $p + q = 2-2000$, en R' een tweewaardige alifatische, aralifatische of aromatische groep voor-
 stelt die desgewenst gesubstitueerd is door halogeën (F, Cl, Br, I), of mengsels hiervan; welk metaalzout van een monomeer organisch carboxyla-
 20 de formule $R(CO_2M)_n$ of $R[(CO_2)_2M']_n$ bezit, in welke formules n, M, M' en R de hierboven gegeven betekenissen bezitten; en welke ^{monomere/}organische gehalo-
 geneerde verbinding een gehalogeneerde verbinding met de formule $R''(X)_m$ is, in welke formule X chloor of broom voorstelt, m een getal is met een waarde uiteenlopende van 1 tot het aantal vervangbare waterstof-
 25 atomen van de monomere gehalogeneerde verbinding, en R'' een organische groep voorstelt die is afgeleid van een alifatische of cycloalifatische koolwaterstof met 6 - 10 koolstofatomen, difenyl, difenylether, difenylsulfondifenylicarbonaat, een bisfenol, 1,2-difenoxyethaan of een Diels-Alderaddukt van hexachloorpentadien en een alkeen, een diene of een an-
 30 dere dienofiele verbinding.
2. Materiaal volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het materiaal circa 0,01 - 5,0 gew.% van het vlamvertragende mengsel bevat, betrokken op het aromatisch carbonaatpolymeer bevattende materiaal.
3. Materiaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het metaal-
 35 zout van een monomeer organisch sulfonaat de formule $R(SO_3M)_n$ bezit, in welke formule n 1 is en R een eventueel door halogeën gesubstitueerde arylgroep met 6 - 10 koolstofatomen voorstelt.
4. Materiaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het metaal-
 zout van een monomeer organisch sulfonaat benzeensulfonaat, calciumbenzeen-

sulfonaat, natrium 2,4,5-trichloorbenzeensulfonaat, natrium naftaleen-2-sulfonaat, kalium difenylsulfon-4-sulfonaat of dikalium difenylsulfon-4,4'-disulfonaat is.

5. Materiaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het metaalzout van een polymeer organisch sulfonaat polykalium polystyreen-polysulfonaat, polynatrium polytrifluoretheen-sulfonaat of polynatrium poly(p.chloorstyreen)sulfonaat is.

6. Materiaal volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk dat de monomere gehalogeneerde verbinding tetrachloordifenylsulfon, 4,4'-dichloordifenylsulfon, poly(4-broomstyreen), 1,2-bis(pentabroomfenoxy)ethaan, 2,4,4',5'-tetrachloordifenylsulfon, decabroomdifenylether of hexachloordifenylsulfon is.

7. Materiaal volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk dat de organische gehalogeneerde verbinding een gehalogeneerd oligomeer of polymeer is dat is afgeleid van een polyalkeen, polystyreen of een bisfenolverbinding in de vorm van een polyester of polycarbonaat, welk polymeer een homopolymeer of een copolymeer kan zijn.

8. Materiaal volgens conclusie 7, met het kenmerk dat de gehalogeneerde verbinding tetrachloor-bisfenol-A-copolycarbonaat, dichloor-bisfenol-A-copolycarbonaat, poly(p.chloorstyreen), poly(dibroomstyreen), polyvinylchloride of poly(chloortrifluoretheen) is.

9. Materiaal volgens conclusies 1 - 8, met het kenmerk dat dit materiaal tevens een toevoegsel voor het tegengaan van het afdruipe van brandende deeltjes bevat.

10. Materiaal volgens conclusie 9, met het kenmerk dat het toevoegsel polytetrafluoretheen is.