(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 602 11 930 T2** 2007.01.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 436 341 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 11 930.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/30314**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 807 041.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/076489**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.09.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **18.09.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.01.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 64/00*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
**972363** **09.10.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**BE, DE, NL**

(73) Patentinhaber:
**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden**

(72) Erfinder:
**CELLA, Anthony, James, Clifton Park, NY 12065, US; FISHBURN, Ross, James, Slingerlands, NY 12159, US; MAHOOD, Alan, James, Evansville, IN 47712, US**

(54) Bezeichnung: **POLYCARBONAT-SILOXAN-COPOLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft das Gebiet von Polycarbonaten. Insbesondere betrifft sie Polycarbonat-Siloxan-Copolymere.

**[0002]** Historisch gesehen verwenden Flammschutzsysteme für Polycarbonat geringe Gehalte an Additiven, um Flammvergiftung und Antitropfverhalten zur Verfügung zu stellen. Die meistens üblicherweise eingesetzten Flammgifte sind organische Bromverbindungen, Organophosphate und Salze von Sulfonsäuren. Tropfverhinderung wird wirksam von Poly(tetrafluorethylen), PTFE, zur Verfügung gestellt. Unglücklicherweise sind organische Bromderivate für Ökogekennzeichnete Additive verboten, Organophosphate ungeeignet, da sie bei den Mengen, die für ihre Wirksamkeit erforderlich sind, das Polycarbonat weich machen, was sowohl die Temperatur für die fortgesetzte Verwendung als auch die Schlagfestigkeit auf unpraktische Werte reduziert, und PTFE ist auf Grund seiner Kristallinität und seines zu Polycarbonat unpassenden Brechungsindex, der die Verwendung in transparenten Produkten ausschließt, ungeeignet. Salze von Sulfonsäuren stellen Flammschutzeigenschaften für Polycarbonat in dicken Proben (3,2 mm) für normales oder niedrig fließendes Polycarbonat zur Verfügung, sind jedoch ohne Tropfverhinderer für hochfließenden Produkte uneffektiv.

**[0003]** Aufgrund der Beschränkungen für Flammschutzadditive wäre es vorteilhaft, ein Polycarbonat mit einer minimalen Mengen an Flammschutzadditiven zu haben, das auch seine Transparenzeigenschaften beibehält. Demzufolge existiert eine Notwendigkeit für Polycarbonate mit Flammbeständigkeit und hohem Fluss, während Transparenz aufrecht erhalten wird.

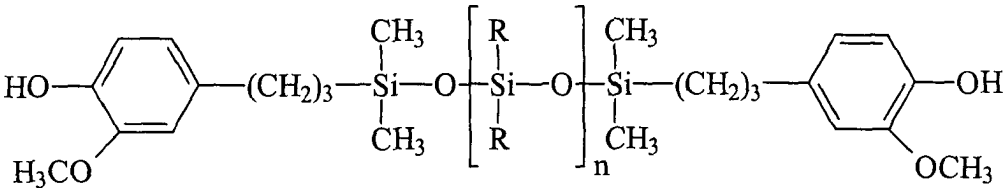
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0004]** Die vorliegende Erfindung stellt eine Polycarbonatzusammensetzung zur Verfügung aus:

(A) einem Polycarbonat, aufweisend Reste von

(a) zumindest einem zweiwertigen Phenol,

(b) zumindest einem Comonomer aus einem Siloxan-funktionellen Bisphenol der Formel




wobei R eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Fluoralkylgruppe oder Kombinationen davon ist und n in einem Bereich zwischen 0 und 20 ist,

(c) wahlweise einem Verzweigungsmittel,

(B) einem Acrylnitril-Butadien-Styrolharz und

(C) wahlweise einem Flammschutzmittel.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0005]** In dieser Beschreibung und den folgenden Ansprüchen wird Bezug genommen auf eine Anzahl von Bezeichnungen, die definiert werden sollen, so dass sie die folgenden Bedeutungen haben.

**[0006]** Die Anzahlformen „ein", „eine" und „der/die/das" schließen die Mehrzahlbezüge mit ein, sofern der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes vorschreibt.

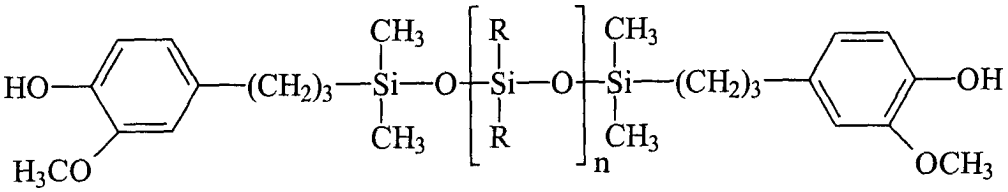
**[0007]** „Wahlweise" bedeutet, dass das nachfolgend beschriebene Ereignis oder die Umstände auftreten können oder nicht auftreten und dass die Beschreibung Fälle einschließt, bei denen das Ereignis oder die Umstände auftreten oder Fälle, bei denen dies nicht der Fall ist.

**[0008]** „BPA" ist hier definiert als Bisphenol A oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan.

**[0009]** Sofern nicht anders angegeben ist „Gewichtsprozent" in Bezug auf die Zusammensetzung eines Polycarbonats in dieser Beschreibung bezogen auf 100 Gew.-% der Wiederholungseinheiten des Polycarbonats. Z.B. bedeutet „ein Polycarbonat aus 90 Gew.-% BPA" ein Polycarbonat, bei dem 90 Gew.-% der Wiederho-

lungseinheiten Reste sind, die aus Bisphenol A oder seinen korrespondierenden Derivaten erhalten wurden. Korrespondierende Derivate beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf korrespondierende Oligomere der Diphenole, porös korrespondierende Ester der Diphenole und ihre Oligomere und die korrespondierenden Chloroformiate des Diphenols und ihre Oligomere.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung stellt eine Polycarbonatzusammensetzung zur Verfügung aus:
(A) einem Polycarbonat, aufweisend Reste von
(a) einem zweiwertigen Phenol,
(b) zumindest einem Comonomeren aus einem Siloxan-funktionellen Bisphenol mit der Formel



wobei R eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Fluoralkylgruppe oder Kombinationen davon ist und n in einem Bereich zwischen 0 und 20 ist,
(c) wahlweise einem Verzweigungsmittel,
(B) einem Acrylnitril-Butadien-Styrolharz und
(C) wahlweise einem Flammschutzmittel.

**[0011]** Typischerweise ist R eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

**[0012]** Die Verwendung der oben genannten Monomeren stellt eine geeignete Kombination von Flammschutz und hohem Fluss für die Polycarbonatzusammensetzungen zur Verfügung, sowie Transparenz. So wie hier im Folgenden verwendet, bedeutet die Bezeichnung „flammhemmend" reduziert oder unterdrückt in der Tendenz, sich zu entzünden, wenn es einer Flamme mit niedriger Energie ausgesetzt wird. So wie hier im Folgenden verwendet, bedeutet die Bezeichnung „transparent" eine maximale prozentuale Trübung von 15 und eine minimale prozentuale Durchlässigkeit von 75. So wie hier verwendet bedeutet „hoher Fluss" einen Schmelzflussindex von nicht weniger als etwa 15 g pro 10 Minuten bei 300°C und 1,2 kg.

**[0013]** Das Siloxan-funktionelle Bisphenol wird typischerweise in Anteilen in einem Bereich zwischen etwa 1 mol-% und etwa 10 mol-% relativ zur Menge des zweiwertigen Phenols verwendet und noch typischer in einem Bereich zwischen etwa 1 mol-% und etwa 5 mol-% des zweiwertigen Phenols. In diesem Zusammenhang bedeutet die Verwendung der Bezeichnung „Rest" den Teil des Moleküls oder der Einheit, die verbleibt, nachdem die Polykondensationsreaktion stattgefunden hat.

**[0014]** Das erfindungsgemäß typischerweise verwendete zweiwertige Phenol ist 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (BPA). Wahlweise kann das Polycarbonat weiterhin andere zweiwertige Phenolverbindungsreste in einer Menge von bis zu etwa 10 bis 50 Gew.-% der Gesamtmenge an verwendeten zweiwertigen Phenolverbindungen der Wiederholungseinheiten des erfindungsgemäßen Polycarbonats enthalten, wobei das Bisphenol A ersetzt wird. Beispiele für solche Verbindungen beinhalten das Folgende:
Resorcin
4-Bromresorcin
Hydrochinon
4,4'-Dihydroxybiphenylether
4,4-Thiodiphenol
1,6-Dihydoxynaphthalin
2,6-Dihydoxynaphthalin
Bis(4-hydroxyphenyl)methan
Bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethan
Bis(4-hydroxyphenyl)-1-naphthylmethan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)propan
1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan
1,1-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan
2-(4-Hydroxyphenyl)-2,3-hydroxyphenylpropan
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan

1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)isobutan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)decan
1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan
1,1-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)cyclohexan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclododecan
1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclododecan
trans-2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-buten
4,4-Dihydroxy-3,3-dichlordiphenylether
4,4-Dihydroxy-2,5-dihydroxydiphenylether
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)adamantan
α,α'-Bis(4-hydroxyphenyl)toluol
Bis(4-hydroxyphenyl)acetonitril
2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-ethyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-n-propyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-isopropyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-sec-butyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-cyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-allyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(2,3,5,6-tetramethyl-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan
2,2-Bis(2,6-dibrom-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan
α,α-Bis(4-hydroxyphenyl)toluol
α,α,α',α'-Tetramethyl-α,α'-bis(4-hydroxyphenyl)-p-xylol
1,1-Dichlor-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethylen
1,1-Dibrom-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethylen
1,1-Dichlor-2,2-bis(5-phenoxy-4-hydroxyphenyl)ethylen
4,4'-Dihydroxybenzophenon
3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-butanon
1,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,6-hexandion
Ethylenglykol-bis(4-hydroxyphenyl)ether
Bis(4-hydroxyphenyl)ether
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxid
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon
Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren
2,7-Dihydroxypyren
6,6'-Dihydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspiro(bis)indan („spirobiindane Bisphenol")
3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)phthalid
2,6-Dihydroxydibenzo-p-dioxin
2,6-Dihydroxythianthren
2,7-Dihydroxyphenoxathiin
2,7-Dihydroxy-9,10-dimethylphenazin
3,6-Dihydroxydibenzofuran
3,6-Dihydroxydibenzothiophen
2,7-Dihydroxycarbazol.

**[0015]** Die zweiwertigen Phenole (die sich von BPA unterscheiden) können alleine oder als eine Mischung von zwei oder mehr zweiwertigen Phenolen verwendet werden. Weitere anschauliche Beispiele von zweiwertigen Phenolen beinhalten dihydroxysubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie in US-Patent Nr. 4 217 438 offenbart sind.

**[0016]** In den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können wahlweise Verzweigungsmittel verwendet werden und sie können polyfunktionelle organische Verbindungen aufweisen, die zumindest drei funktionelle Gruppen

enthalten, welche Hydroxyl, Carboxyl, Carboxylanhydrid, Haloformyl und Mischungen sein können, die zumindest eine der vorhergehenden aufweisen. Spezielle Beispiele beinhalten Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Trimellithsäuretrichlorid, Trishydroxyphenylethan (THPE), Isatin-bisphenol, Trisphenol TC (1,3,5-Tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzol), Trisphenol PA (4-(4-(1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)ethyl)-alpha,alpha-dimethylbenzyl)phenol), 4-Chloroformylphthalsäureanhydrid, Trimesinsäure und Benzophenontetracarbonsäure und ähnliches. Vorzugsweise ist das Verzweigungsmittel Trishydroxyphenylethan (THPE). Die Verzweigungsmittel können in einer Menge in einem Bereich zwischen etwa 0 mol-% und etwa 0,5 mol-% und vorzugsweise in einem Bereich zwischen etwa 0,1 mol-% und etwa 0,5 mol-%, relativ zur Menge an zweiwertigem Phenol, zugegeben werden.

**[0017]** In den erfindungsgemäßen Polycarbonaten kann wahlweise ein Endverkappungsmittel verwendet werden. Geeignete Endverkappungsmittel beinhalten einwertige aromatische Hydroxyverbindungen, Haloformiatderivate von einwertigen aromatischen Hydroxyverbindungen, einwertige Carbonsäuren, Halogenidderivate von einwertigen Carbonsäuren, sowie Mischungen davon. Beispiele von Endverkappungsmitteln beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Phenol, p-tert-Butylphenol, p-Cumylphenol, p-Cumylphenolcarbonat, Undecansäure, Laurylsäure, Stearinsäure, Phenylchloroformiat, t-Butylphenylchloroformiat, p-Cumylchloroformiat, Chromanchloroformiat, Octylphenyl, Nonylphenylchloroformiat, oder eine Mischung davon. Falls vorhanden ist das Endverkappungsmittel in Mengen in einem Bereich zwischen etwa 1 mol-% und etwa 6 mol-%, typischerweise in einem Bereich zwischen etwa 2 mol-% und etwa 5 mol-% und noch typischer in einem Bereich zwischen etwa 2 mol-% und etwa 4 mol-%, relativ zu dem zweiwertigem Phenol, vorhanden.

**[0018]** Das Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten durch Grenzflächenpolymerisation ist wohl bekannt. Siehe z.B. die Details, die in den US-Patent Nrn. 3 028 365, 3 334 154, 3 275 601, 3 915 926, 3 030 331, 3 169 121 und 4 188 314 zur Verfügung gestellt werden.

**[0019]** Obwohl die Reaktionsbedingungen des Herstellungsverfahrens variieren können, beinhalten einige der bevorzugten Verfahren typischerweise das Auflösen oder Dispergieren des zweiwertigen Phenolreaktanten in wässriger Natronlauge oder Pottasche, zugeben der erhaltenen Mischung mit dem Siloxan zu einem geeigneten, mit Wasser unmischbaren Lösungsmittelmedium, und in Kontakt bringen der Reaktanten mit dem Carbonatprecursor, wie z.B. Phosgen, in der Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie z.B. Triethylamin, und unter kontrollierten pH-Bedingungen, z.B. 8-10. Die am häufigsten verwendeten mit Wasser unmischbaren Lösungsmittel beinhalten Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Toluol und Ähnliches.

**[0020]** Ein Katalysator kann eingesetzt werden, um die Geschwindigkeit der Polymerisation des Dihydroxyphenolreaktanten mit dem Carbonatprecursor zu beschleunigen. Repräsentative Katalysatoren beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, quaternäre Phosphoniumverbindungen, quaternäre Ammoniumverbindungen und ähnliches. Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Harzen der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Phosgenierungsreaktion. Die Temperatur, bei der die Phosgenierungsreaktion voran schreitet, kann von unterhalb 0°C bis etwa 100°C variieren. Die Phosgenierungsreaktion schreitet vorzugsweise bei einer Temperatur von um Raumtemperaturen (25°C bis 50°C) voran. Da die Reaktion exotherm ist kann die Geschwindigkeit der Phosgenzugabe dazu verwendet werden, um die Reaktionstemperatur zu kontrollieren. Die Menge an Phosgen die erforderlich ist, hängt üblicherweise ab von der Menge des zweiwertigen Phenolreaktanten und der Menge des ebenfalls vorhandenen Siloxans.

**[0021]** Alternativ kann das Polycarbonatcopolymer in geschmolzenem Zustand durch Coreaktion des Diphenolmonomeren und eines Diarylcarbonatesters, wie z.B. Diphenylcarbonat, in der Gegenwart eines Umesterungskatalysators in einem Banbury-Mischer, Doppelschraubenextruder oder Ähnlichem, um eine gleichförmige Dispersion zu bilden, hergestellt werden. Flüchtiges einwertiges Phenol wird aus den geschmolzenen Reaktanten durch Destillation entfernt und das Polymer wird als geschmolzener Rest isoliert.

**[0022]** Die Polycarbonatzusammensetzung beinhaltet Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere, die typischerweise Pfropfungen von Styrol oder substituierten Styrolen und Acrylnitril oder substituierten Acrylnitrilen auf ein zuvor gebildetes DienPolymerrückgrat (z.B. Polybutadien oder Polyisopren) sind. Das Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer kann typischerweise in einem Bereich zwischen etwa 3 Gew.-% und 30 Gew.-%, mehr typisch in einem Bereich zwischen 3 Gew.-% und etwa 15 Gew.-% und am typischsten in einem Bereich zwischen etwa 3 Gew.-% und etwa 8 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden sein.

**[0023]** Styrol und substituierte Styrole sind vinylaromatische Monomere mit einer oder mehreren Alkyl-, Alkoxyl-, Hydroxyl- oder Halogensubstituentengruppen, die an den aromatischen Ring geheftet sind, einschließlich z.B. α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylxylol, Trimethylstyrol, Butylstyrol, Chlorstyrol, Dichlor-

styrol, Bromstyrol, p-Hydroxystyrol, Methoxystyrol und vinylsubstituierte kondensierte aromatische Ringstrukturen, so wie z.B. Vinylnaphthalin, Vinylanthracen, sowie Mischungen aus vinylaromatischen Monomeren.

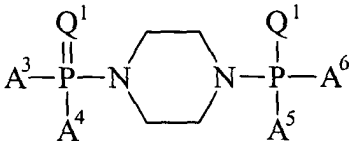
**[0024]** Acrylnitrile sind Beispiele von „monoethylenisch ungesättigten Nitrilmonomeren", die acyclische Verbindungen sind, die eine einzelne Nitrilgruppe und eine einzelne Stelle von ethylenischer Ungesättigtheit je Molekül einschließen. Andere monoethylenisch ungesättigte Nitrilmonomere beinhalten z.B. Methacrylnitril und α-Chloracrylnitril.

**[0025]** Geeignete Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere können durch jedes im Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform ist ein geeignetes ABS ein stark kautschuk gepfropftes Pfropf-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, hergestellt in einem Verfahren, das einen Emulsionspolymerisationsschritt einschließt. Die Bezeichnung „Stark kautschukgepfropft" betrifft allgemein Pfropfcopolymerharze, bei denen zumindest etwa 30 Gew.%, vorzugsweise zumindest etwa 45 Gew.-% der steifen Polymerphase an die elastomere Substratphase chemisch gebunden oder gepfropft sind. Geeignete stark kautschukgepfropfte Copolymere vom ABS-Typ sind kommerziell erhältlich von z.B. GE Plastics, Inc. unter der Markenbezeichnung BLENDEX und beinhalten die Grade 131, 336, 338, 360 und 415. In einer anderen erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform ist das geeignete ABS eines, das in einem Verfahren hergestellt wird, welches einen Massepolymerisationsschritt einschließt, sogenanntes Bulk-ABS.

**[0026]** Zusätzlich stellt die vorliegende Erfindung gestaltete, geformte oder gespritzte Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten zur Verfügung.

**[0027]** Additive können ebenfalls in das Polycarbonatprodukt zugegeben werden, solange sie nicht die Produkteigenschaften nachteilig beinträchtigen. Die Additive beinhalten einen weiten Bereich von Substanzen, die herkömmliche zu Polycarbonaten für eine Vielzahl von Zwecken zugegeben werden. Spezielle Beispiele beinhalten Antitropfmittel, Wärmestabilisatoren, Epoxyverbindungen, Ultraviolettabsorber, Entformungsmittel, Färbemittel, Antistatikmittel, Gleitmittel, Antiblockierungsmittel, Schmiermittel, Antitrübungsmittel, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, organische Füller, anorganische Füller und jede andere herkömmlich bekannte Klasse von Additiven.

**[0028]** Flammschutzmittel können wahlweise in der Erfindung in einem Bereich zwischen etwa 2 Gew.-% und etwa 8 Gew.-% relativ zur Menge der Gesamtzusammensetzung verwendet werden. Beispiele für Flammschutzmittel in der vorliegenden Erfindung beinhalten Phosphoramide. In einer Ausführungsform beinhalten die Phosphoramide eine Verbindung der Formel (II):

(II) 

wobei jedes $Q^1$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel ist und jedes $A^{3-6}$ unabhängig voneinander ein Alkyloxy-, Alkylthio-, Aryloxy-, oder Arylthiorest ist, oder ein Aryloxy- oder ein Arylthiorest, enthaltend zumindest eine Alkyl- oder Halogensubstitution, oder Mischung daraus, oder ein Aminrest. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes $Q^1$ Sauerstoff und jedes $A^{3-6}$ ist eine Aryloxyeinheit mit zumindest einer Aryloxyeinheit, die zumindest einen Substituenten an einem aromatischen Ring in ortho-Stellung zur Sauerstoffbindung hat. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes $Q^1$ Sauerstoff und jede $A^{3-6}$-Einheit unabhängig voneinander eine Aryloxyeinheit mit zumindest einem Substituenten an jedem aromatischen Ring in ortho-Stellung zur Sauerstoffbindung, wahlweise weiter substituiert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist jedes $Q^1$ Sauerstoff und jede $A^{3-6}$-Einheit unabhängig voneinander eine Aryloxyeinheit mit zumindest zwei Substituenten an jedem aromatischen Ring in ortho-Stellung zur Sauerstoffbindung, so wie z.B. eine 2,6-disubstituierte Phenoxyeinheit, wahlweise weiter substituiert. Bevorzugte Substituenten sind $C_{1-8}$ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogen. In einer speziell bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist jedes $Q^1$ Sauerstoff und jede $A^{3-6}$-Einheit ist unabhängig voneinander Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy, 2,3,6-Trimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jedes $Q^1$ Sauerstoff und alle $A^{3-6}$-Einheiten sind Phenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy, 2,3,6-Trimethylphenoxy oder 2,4,6-Trimethylphenoxy. Diese Phosphoramide sind Phosphoramide vom Piperazintyp.

**[0029]** Andere Flammschutzmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden können, beinhalten z.B. Triphenylphosphat (TPP), Resorcindiphosphat (RDP) und Bisphenol A-diphosphat (BPA-DP), sowie Mischungen da-

von.

**[0030]** Solche Copolymere oder Harze wie hier beschrieben können z.B. verwendet werden für: Gehäuse für Computerausrüstung (Monitore, CPU, Drucker), elektrische Anschlüsse, Komponenten oder Gehäuse für Telekommunikationsausrüstung (Handys, tragbare Vorrichtungen), sowie andere Anwendungen, die Transparenz und Flammschutz erfordern können.

**[0031]** Damit der Fachmann die vorliegende Erfindung besser durchführen kann, werden die folgenden Beispiele im Sinne einer Veranschaulichung und nicht im Sinne einer Einschränkung aufgezeigt.

## BEISPIELE

**[0032]** Ein 500 Milliliter (ml) 5 Halskolben mit gezackter Wand wird mit 21,66 Gramm (g) (0,095 mol) BPA, 0,743 g (0,004 mol) p-Cumylphenol, 2,311 g (0,005 mol) 1,3-Bis-3-(3-methoxy-4-hydroxy)phenylpropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 140 Mikrolitern Triethylamin (Katalysator), 90 ml Wasser und 115 ml Methylenchlorid beladen. Der Kolben wird mit Gaseinlassröhre, Kühler, pH-Tester, Laugeneinlassröhre und Rührwelle, die mit einem Motor verbunden ist, ausgerüstet. Die Mischung wird stark gerührt, während Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 0,6 g/Minute eingebracht wird. Der pH wird während der Phosgenzugabe durch dosierte Zugabe von 50% Natriumhydroxid (NaOH) bei etwa 10,5 gehalten. Wenn die Gesamtmenge von 12,4 g (0,125 mol) Phosgen zugegeben wurde, wird der Gasfluss unterbrochen und der Überschuss Phosgen durch einen Stickstofffluss aufgespült. Wenn kein Phosgen oder Chlorformiate mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden, beurteilt durch einen Negativtest mit Phosgen-Indikatorpapier, wird der Inhalt des Gefäßes in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 2 Volumina 10%-iger Salzsäure (HCl) und 3-5 Volumen Wasser (bis der pH der Waschungen neutral ist) gewaschen. Das Polymer wird durch Fällung in kochendem Wasser isoliert. Dies ergibt 23 g Copolymerpulver, das durch $^{1}H$- und $^{29}Si$- nuklearmagnetische Resonanzpektroskopie (NMR) charakterisiert wird. Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymeren ist 129,5°C. Molekulargewichte (relativ zu Polystyrol) werden gemessen zu: Molekulargewicht = 45.110, Molekularzahl = 15.456.

**[0033]** Die über diese Synthese hergestellten Copolymerpulver werden zunächst in einem 16 Millimeter (mm) Doppelschraubenextruder mit einer maximalen Temperatur von 265°C kompoundiert. Flammstäbe werden bei einer Temperatur von 271°C spritzgegossen. Tabelle 1 zeigt die UL94-Flammleistung unter Verwendung des vertikalen Brennverfahrens (V-0/V-1). Gesamtbrennzeiten ($t_1$+$t_2$) für die 5 Stäbe plus die UL-Bewertung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Vergleichsbeispiel 1 (Vgl. 1) ist reines Polycarbonat mit einem ähnlichen Schmelzfluss.

**[0034]** Die Bezeichnung „UL94", wenn in Zusammenhang mit „Flammschutz" verwendet, bedeutet, dass eine beschriebene Polycarbonatzusammensetzung die UL94-Erfordernisse für V-0-Entflammbarkeit, wie im „Flammability of Plastic Materials Bulletin" vom 24. Januar 1980 beschrieben, erfüllen kann. In diesem Test werden 5 Inch mal 1/2 Inch mal 1116 Inch Polycarbonatteststäbe, die eine Menge an Flammschutzadditiv enthalten, vertikal über eine 3/4 Inch Bunsenbrenner-Flamme aufgehängt. Ein Material erfüllt die Erfordernisse für eine UL94-V0-Beurteilung, wenn ein Teststab die folgenden 5 Tests erfüllt: (1) ein Teststab aus dem Material brennt mit Flammenverbrennung für nicht mehr als 10 Sekunden nach Einwirkung einer Testflamme, (2) kein Satz von 5 Teststäben zeigt eine gesamte Flammenverbrennungszeit, die 50 Sekunden für 10 Flammenanwendungen überschreitet, (3) kein Teststab des Materials brennt mit Flammen- oder Glühverbrennung bis zur Halteklemme, (4) kein Teststab tropft brennende Teilchen, welche die trockene chirurgische Absorptionsbaumwolle, die 12 Inch (305 Millimeter) unterhalb des Stabes platziert ist, entzünden und (5) kein Teststab zeigt Glühverbrennung, die für mehr als 30 Sekunden nach zweimaligem Anwenden und Entfernen der Testflamme fortbesteht.

**[0035]** Auch in Tabelle 1 eingeschlossen sind MFI-Daten (Schmelzflussindex), prozentuale Durchlässigkeit von Licht und prozentuale Trübung. Die MFI-Daten werden bei 300°C mit einem 1,2 Kilogramm Gewicht gemessen. Das Harz wird 4 Minuten schmelzen lassen, bevor die Untersuchung begonnen wird.

**[0036]** Durchlässigkeit und Trübungsmessungen werden an 3,2 mm dicken spritzgegossenen Flammstäben durchgeführt.

Tabelle 1

| R | Phenyl | Phenyl | Phenyl | Methyl | Methyl | Vgl. 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verzweigt | -- | THPE | auf Silizium-basis | THPE | -- | -- |
| Gesamt FOT (sec) | 13 | 12 | 13,3 | 17 | 20 | 49 |
| Gesamttropfen | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Einstufung | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-2 |
| % Trübung | 11,1 | 14 | -- | 9,5 | 9,0 | 4,85 |
| % Durchlässigkeit | 84,5 | 81,2 | | 80,5 | 78,9 | 86,1 |
| MFI (g/10min) | 33,4 | 21,9 | | 28,7 | 24,5 | |

**[0037]** Das Siloxan-funktionelle Monomer in diesen Copolymeren ist in einer Menge von 5 mol-% relativ zu BPA eingebracht. Wenn ein Verzweigungsmittel verwendet wird, wird es in einer Menge von 0,25 mol-% relativ zu BPA zugegeben.

**[0038]** Alle Copolymeren zeigen eine signifikante Verbesserung im Flammschutz im Vergleich zu reinem Polycarbonat (Vgl. 1). In jedem Fall wurde die Gesamtflammverlöschenszeit der 5 Stäbe um mindestens etwa 60% reduziert. Auch wird das Tropfen beseitigt. Gleichzeitig sind die prozentuale Trübung und die prozentuale Durchlässigkeit noch geeignet für Anwendungen, die Transparenz erfordern. Letztendlich ist der Fluss von allen Copolymeren ausgezeichnet, was sie für dünnwandige Anwendungen geeignet macht.

Beispiel 2

**[0039]** Acrylnitril-Butadien-Styrol ist ein Produkt, das AT-07 genannt wird, erhalten von Mitsui Toatsu. Die Blends aus Polycarbonat-Siloxan-Copolymeren und Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol werden hergestellt durch Kompoundieren in einem 20 Millimeter (mm) Doppelschraubenextruder mit einer Maximaltemperatur von 274°C. Flammstäbe werden spitzgegossen bei einer Temperatur von 290°C.

**[0040]** In Tabelle 2 werden verschiedene Arten von Polycarbonat-Siloxan-Copolymeren zu einer Polycarbonat-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Formulierung zugegeben, die eine geringe Menge an Phosphatflammschutzmittel enthält. Tabelle 2 zeigt die Prozentanteile der Verbindungen in den Formulierungen und Tabelle 3 die Ergebnisse der UL94-Flammleistung für 1,6 mm Stäbe. Die Menge an Phosphat ist nicht genug, um von selbst vollständigen Flammschutz zur Verfügung zur stellen. X4PiP ist Tetraxylylpiperazindiphosphoramid, Salz ist Kaliumperfluorbutansulfonat, PTFE ist das Antitropfmittel Polytetrafluorethylen und Proben 1, 2, 3 und 4 werden mit Tetramethyldisiloxan als Siloxan-Comonomer hergestellt.

Tabelle 2

| | Probe1 | Probe 2 | Probe 3 | Vgl. 1 | Probe 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| PC | 74,4 | 55,8 | 74,3 | 74,4 | -- |
| X4PiP | 2 | 2 | 2 | 2 | -- |
| ABS | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| PTFE | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| PC-Si-Copolymer | 18,6 | 37,2 | 18,6 | 18,6 | 94,9 |
| Salz | -- | -- | 0,1 | -- | 0,1 |

Tabelle 3

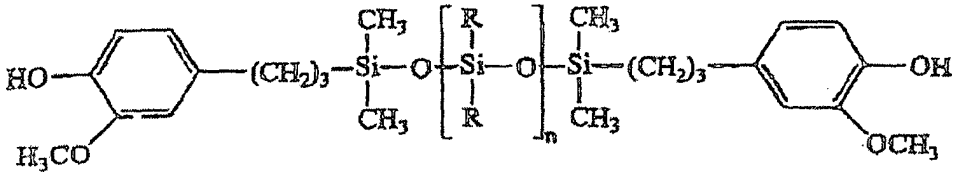
| | Probe 1 | Probe 2 | Probe 3 | Vgl. 1 | Probe 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Mittlere FOT je Stab (sec) | 4,17 | 5,7 | 7,93 | 53,47 | 12,84 |
| Tropfen | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

**[0041]** Wie man an den Proben 1 und 2 sehen kann, stellt das Einbringen des kurzkettigen Copolymeren (PC + Tetramethyldisiloxan) ausgezeichnete Flammhemmung zur Verfügung. Mit einem Copolymer mit längerer Kette (Wiederholungseinheit von Tetramethyldisiloxan-Comonomer = 10) ist die Leistung jedoch nicht mehr V-0 (Vergleichsprobe 1). Auch kann das PC-Siloxan-Copolymer wahlweise auch mit anderen FR-Mitteln in PC/ABS-Blends, einschließlich Sulfonatsalzen (Probe 3), verwendet werden. Letztendlich stellt die Verwendung des PC-Siloxan-Copolymeren ohne das Phosphat V-1 Verhalten zur Verfügung (Probe 4).

**[0042]** Während typische Ausführungsformen zum Zweck der Veranschaulichung dargelegt wurden, soll die vorhergehende Beschreibung nicht dazu gedacht sein, eine Einschränkung im Unfang der Erfindung zu bilden. Demzufolge können dem Fachmann verschiedene Modifikationen, Anpassungen und Alternativen auftreten, ohne vom Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

**Patentansprüche**

1. Eine Polycarbonatzusammensetzung aufweisend:
A) ein Polycarbonat umfassend Reste von;
(a) wenigstens einem zweiwertigen Phenol;
(b) wenigstens einem Comonomer enthaltend ein Siloxan-funktionelles Bisphenol der Formel




worin R eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Fluoralkylgruppe, oder Kombinationen davon ist und n im Bereich zwischen 0 und 20 ist;
(c) gegebenenfalls ein Verzweigungsmittel;
B) ein Acrylnitril-Butadien-Styrolharz und
C) gegebenenfalls einen Flammverzögerer.

2. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan ist.

3. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siloxan-funktionelle Bisphenol in einem Bereich zwischen etwa 1 Mol-% und etwa 10 Mol-% vorhanden ist relativ zur Menge des zweiwertigen Phenols.

4. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siloxan-funktionelle Bisphenol in einem Bereich zwischen etwa 1 Mol-% und etwa 5 Mol% vorhanden ist relativ zur Menge des zweiwertigen Phenols.

5. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Methylgruppe ist.

6. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Phenylgruppe ist.

7. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel Tris-hydroxyphenylethan umfasst.

8. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel in einem Bereich zwischen etwa 0 Mol-% und etwa 0,5 Mol-% vorhanden ist relativ zum Gehalt an zweiwertigem Phenol.

9. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel im Bereich zwischen etwa 0,1 Mol-% und etwa 0,5 Mol-% vorhanden ist relativ zum Gehalt an zweiwertigem Phenol.

10. Polycarbonatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylnitril-Butadien-Styrol in einem Bereich zwischen etwa 3 Gew.-% und etwa 30 Gew.-vorhanden ist relativ zur Menge der Gesamtzusammensetzung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen