(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Juni 2014 (12.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/086743 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/5399 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/075314

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2013 (03.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12196049.6 7. Dezember 2012 (07.12.2012) EP

(71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **JUNG, Mathieu**; Quirinstr. 11, 40545 Düsseldorf (DE). **ECKEL, Thomas**; Pfauenstr.51, 41540 Dormagen (DE). **TASCHNER, Vera**; Lukasstr.16a, 50823 Köln (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

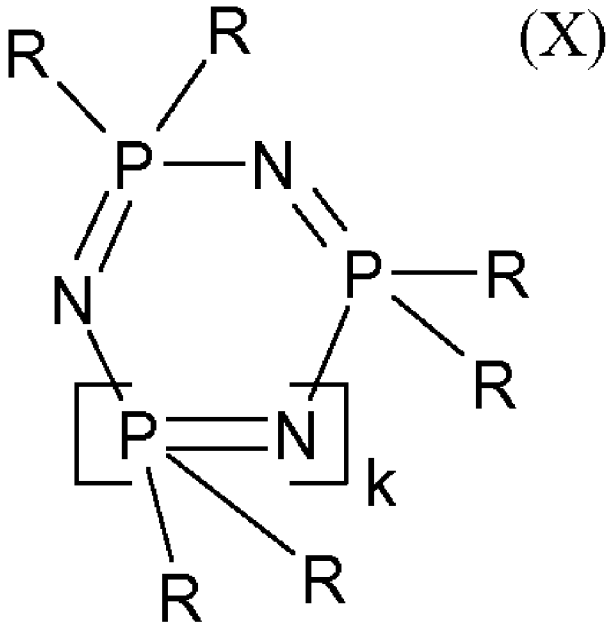
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE MOLDING MATERIALS I

(54) Bezeichnung : FLAMMGESCHÜTZTE POLYCARBONATFORMMASSEN I



(57) Abstract: The invention relates to flame-retardant, impact-modified, high-temperature-stable polycarbonate (PC)-ABS compositions and molding materials that have a high modulus of elasticity, good flowability, and high hydrolysis stability, containing: A) 55 - 95 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or aromatic polyester carbonate, B) 1.0 - 20.0 parts by weight of rubber-modified graft polymer, C) 1.0 - 20.0 parts by weight of at least one cyclic phosphazene according to formula (X), wherein k stands for 1 or an integer number from 1 to 10, preferably for a number from 1 to 8, especially preferably 1 to 5, wherein the trimer portion (k=1) is 60 to 98 mol % with respect to component C and wherein each R is the same or different and stands for an amine group, C_1 to C_8 alkyl, preferably methyl, ethyl, propyl, or butyl, which is optionally halogenated, preferably halogenated with fluorine, C_1 to C_8 alkoxy, preferably methoxy, ethoxy, propoxy, or butoxy, C_5 to C_6 cycloalkyl, which is optionally substituted with alkyl, preferably with C_1 to C_4 alkyl, and/or with halogen, preferably chlorine and/or bromine, C_6 to C_{20} aryloxy, preferably phenoxy or naphthyloxy, which is optionally substituted with alkyl, preferably with C_1 to C_4 alkyl, and/or with halogen, preferably with chlorine or bromine, and/or with hydroxy, C_7 to C_{12} aralkyl, which is optionally substituted with alkyl, preferably with C_1 to C_4 alkyl, and/or with halogen, preferably with chlorine and/or bromine, preferably phenyl C_1 to C_4 alkyl, or a halogen group, preferably chlorine, or an OH group, D) 0 - 15 parts by weight of rubber-free vinyl (co)polymer or polyalkylene terephthalate, E) 0 - 15 parts by weight of additives, F) 0.05 - 5.0 parts by weight of anti-dripping agent, wherein all specifications of parts by weight are normalized in such a way that the sum of the parts by weight of all components A+B+C+D+E+F in the composition is 100. The invention further relates to the use of the compositions to produce molded bodies and the molded bodies produced from the compositions.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/086743 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte, schlagzähmodifizierte, hochtemperaturstabile Polycarbonat (PC)-ABS-Zusammensetzungen und Formmassen die die einen hohen E-Modul, eine gute Fließfähigkeit und hohe Hydrolysestabilität aufweisen, enthaltend: 55 - 95 Gew. -Teile aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat, 1,0 - 20,0 Gew. -Teile kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat, 1,0 - 20,0 Gew. -Teile, mindestens eines cyclischen Phosphazens, gemäß Formel (X) wobei k für 1 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5, steht, wobei der Trimerenanteil (k=1) von 60 bis 98 mol.-% bezogen auf die Komponente C beträgt und wobei R jeweils gleich oder verschieden ist und für einen Aminrest, jeweils, gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes, C_1- bis C_8-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, C_1- bis C_8- Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 -C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5- bis C_6-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4- Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder Hydroxy-substituiertes, C_6- bis C_{20}-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_7- bis C_{12}-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C_1-C_4-alkyl, oder einen Halogen-Rest, vorzugsweise Chlor, oder einen OH-Rest steht. D) 0 - 15,0 Gew. -Teile kautschukfreies Vinyl(Co)Polymerisat oder Polyalkylenterephthalat, E) 0 - 15,0 Gew. -Teile Additive, F) 0,05 bis 5,0 Gew. -Teile Antidrippingmittel. wobei alle Gewichtsteilangaben so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten A+B+C+D+E+F in der Zusammensetzung 100 ergibt. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Anmeldung die Verwendung der Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern sowie die aus den Zusammensetzungen hergestellten Formkörper.

Flammgeschützte Polycarbonatformmassen I

Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte, schlagzähmodifizierte, hochtemperaturstabile Polycarbonat (PC)-Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Zusammensetzungen mit cyclischen Phosphazenen, die einen hohen E-Modul, eine gute Fließfähigkeit, gute Kerbschlagzähigkeit und hohe Hydrolysestabilität aufweisen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung von cyclischen Phosphazenen als Flammschutzmittel in Polycarbonatzusammensetzungen.

EP 1 095 099 A1 beschreibt mit Phosphazenen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aufweisen

EP 1 196 498 A1 beschreibt mit Phosphazenen ausgerüstete Formmassen auf Basis Polycarbonat und Propfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silkon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Propfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrissbeständigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aufweisen.

EP 1 095 100 A1 beschreibt Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

EP 1 095 097 A1 beschreibt mit Phosphazenen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen, wobei das Propfpolymerisat mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestellt wird.

US2003/040643 A1 beschreibt einen Prozess zur Herstellung von Phenoxyphosphazen sowie Polycarbonat-ABS Formmassen enthaltend diese Phenoxyphosphazene. Die Formmassen weisen einen guten Flammschutz, gute Fließfähigkeit, gute Schlagzähigkeit und hohe Wärmeformbeständigkeit auf.

In den oben genannten Dokumenten werden lineare und cyclische Phosphazene offenbart. Bei den cyclischen Phosphazenen werden die Anteile von Trimeren, Tetrameren und höheren Oligomeren jedoch nicht spezifiziert,

US2003/092802 A1 offenbart Phenoxyphosphazene sowie deren Herstellung und Verwendung in Polycarbonat-ABS Formmassen. Die Phenoxyphosphazene sind bevorzugt vernetzt und die

Formmassen zeichnen sich durch guten Flammschutz, gute Schlagzähigkeit, hohen Biegemodul und hohe Schmelzevolumenfließrate aus. Das verwendete ABS ist nicht genauer beschrieben. Darüber hinaus werden in diesem Dokument die Anteile von Trimeren, Tetrameren und höheren Oligmeren der vorliegenden Anmeldung nicht beschrieben.

JP 1995 0038462 beschreibt Polycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend Pfropfpolymere, Phosphazene als Flammschutzmittel und optional Vinylcopolymere. Spezifische Strukturen, Zusammensetzungen und Mengen des Flammschutzmittels werden jedoch nicht genannt.

JP19990176718 beschreibt thermoplastische Zusammensetzungen bestehend aus aromatischem Polycarbonat, Copolymer aus aromatischen Vinylmonomeren und Vinylcyaniden, Pfropfpolymer aus Alkyl(meth)acrylaten und Kautschuk und Phosphazen als Flammschutzmittel, die eine gute Fließfähigkeit aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung einer flammgeschützten Formmasse, die sich durch eine Eigenschaftskombination aus guter Kerbschlagzähigkeit, Temperaturstabilität, E-Modul, Fließfähigkeit und Hydrolysestabilität bei gleichbleibender guter UL94V0-Klassifizierung bei 1,5 mm auszeichnet.

Bevorzugt sind die Formmassen flammwidrig und erfüllen die Anforderungen UL94 mit V-0 auch bei dünnen Wandstärken (d.h. Wandstärke von 1,5 mm).

Es wurde überraschend gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend

A) 55 - 95 Gew.-Teile, bevorzugt 65 - 90 Gew.-Teile, weiter bevorzugt 70 – 85 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 76 - 88 Gew.-Teile, aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,

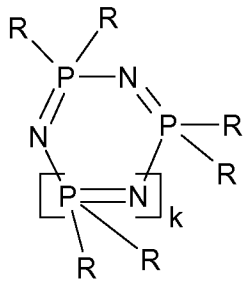
B) 1,0 – 20,0 Gew.-Teile, bevorzugt 3,0 – 18,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 7,0 – 15,0 Gew.-Teile, kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat, bestehend aus

B1) optional mindestens einem im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellten Pfropfpolymerisat, und

B2) mindestens einem im Masse-, Suspensions- oder Lösungspolymeriationsverfahren hergestellten Pfropfpolymerisat,

wobei B2) zu mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die Komponente B vorliegt,

C) 1,0 – 20,0 Gew.-Teile, bevorzugt 4,5 – 18,0 Gew.-Teile, weiter bevorzugt 6,0 – 15,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 8,5 – 12,0 Gew.-Teile, mindestens eines cyclischen Phosphazens der Struktur (X),



(X),

wobei

k für 1 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5, steht,

mit einem Trimerenanteil (k=1) von 60 bis 98 mol.-%,, weiter bevorzugt von 65 bis 95 mol.-%, besonders bevorzugt von 65 bis 90 mol.-%, und ganz besonders bevorzugt von 65 – 85 mol.-%, insbesondere 70 – 85 mol.-%, bezogen auf die Komponente C,

und wobei

R jeweils gleich oder verschieden ist und für einen Aminrest, jeweils, gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes, C_1- bis C_8-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, C_1- bis C_8- Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5- bis C_6-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder Hydroxy-substituiertes, C_6- bis C_{20}-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_7- bis C_{12}-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C_1-C_4-alkyl, oder einen Halogen-Rest, vorzugsweise Chlor, oder einen OH-Rest steht.

D) 0 – 15,0 Gew.-Teile, bevorzugt 2,0 – 12,5 Gew.-Teile, weiter bevorzugt von 3,0 – 9,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 3,0 – 6,0 Gew.-Teile kautschukfreies Vinyl(Co)Polymerisat oder Polyalkylenterephthalat,

E) 0 – 15,0 Gew.-Teile, bevorzugt von 0,05 – 15,00 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 – 10,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,4 – 5,0 Gew.-Teile Additive,

F) 0,05 bis 5,00 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-Teilen Antidrippingmittel.

wobei alle Gewichtsteilangaben vorzugsweise in der vorliegenden Anmeldung so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten A+B+C+D+E+F in der Zusammensetzung 100 ergeben

die Aufgabe der vorliegenden Erfindung erfüllen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Zusammensetzung nur aus den Komponenten A bis F.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung frei von anorganischen Flammschutzmitteln und Flammschutzsynergisten, insbesondere Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydroxid sowie Arsen- und Antimonoxiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung frei von weiteren organischen Flammschutzmitteln, insbesondere Bisphenol-A-diphosphat-Oligomeren, Resorcinoldiphosphat-Oligomeren, Triphenylphosphat, Octamethyl-Resorcinoldiphosphat und Tetrabrom-Bisphenol-A-Disphosphat-Oligocarbonat.

Die bevorzugten Ausführungsformen können einzeln oder auch miteinanderverknüpft ausgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Formmassen und die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, sowie die Verwendung von cyclischen Phosphazenen mit definierter Oligomerenverteilung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele für solche Formkörper sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Flatscreens, Notebooks, Drucker, Kopierer; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen sowie Karosserie- bzw. Innenbauteile für Nutzfahrzeuge, insbesondere für den Automobilbereich.

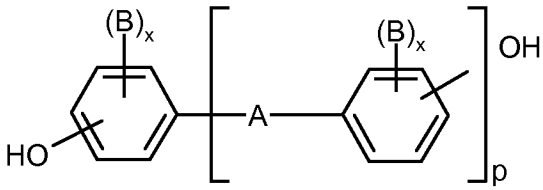
Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formkörpern oder Formteilen verwendet werden: Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen und Gehäuse für Gartengeräte.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 007 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzepolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

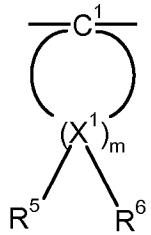
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



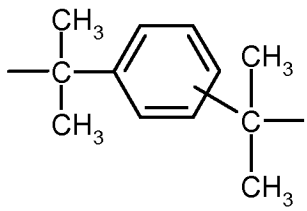
(I),

wobei

A eine Einfachbindung, C_1 bis C_5-Alkylen, C_2 bis C_5-Alkyliden, C_5 bis C_6-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO_2-, C_6 bis C_{12}-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,
oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



(II)



(III)

B jeweils C_1 bis C_{12}-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R^5 und R^6 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_6-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X^1 Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X^1, R^5 und R^6 gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, 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 sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 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. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).
Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen 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 einzusetzenden 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 Molekulargewichte (Gewichtsmittel M_w, gemessen durch GPC (Gelpermeationschromatographie) mit Polycarbonatstandard) von 15.000 bis 80.000 g/mol, vorzugsweise 19.000 bis 32.000 g/mol, besonders bevorzugt 22.000 bis 30.000 g/mol.

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 dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen. Bevorzugt werden lineare Polycarbonate, weiter bevorzugt auf Basis von Bisphenol-A, eingesetzt.
Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Ebenfalls geeignet sind Polydiorganosiloxanhaltige Copolycarbonate; die Herstellung der Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist beispielsweise in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

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

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.
Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 bis C_{22}-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 bis C_{22}-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

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

Bei der Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten kann zusätzlich eine oder mehrere aromatische Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934), wobei lineare Polyestercabonate bevorzugt sind.

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbon-säuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-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-hydroxy-phenyl)-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'-dihy-

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

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

Komponente B

Komponente B enthält die Komponenten B1 und B2 vorzugsweise in folgenden Anteilen:

B1: 0-50 Gew-%, vorzugsweise 10-45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 – 30 Gew.-%;
B2: 50-100 Gew.-%, vorzugsweise 55-90 Gew.%, besonders bevorzugt 70-90 Gew.-%;
jeweils bezogen auf die Komponent B.

Komponente B1

Bei der Komponente B1 handelt es sich um Pfropfpolymerisate, hergestellt im Emulsionspolymersiationsverfahren, von in bevorzugter Ausführungsform,

B1.1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, einer Mischung aus

B1.1.1) 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und Methacrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B1.1.2) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise

Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und Derivate (wie beispielsweise Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid)

auf

B1.2) 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, wenigstens einer elastomeren Pfropfgrundlage.

Die Pfropfgrundlage hat bevorzugt eine Glasübergangstemperatur < 0°C, weiter bevorzugt < -20°C, besonders bevorzugt <-60°C.

Glasübergangstemperaturen werden, soweit in der vorliegenden Erfindung nicht anders angegeben, mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß der Norm DIN EN 61006 bei einer Heizrate von 10 K/min mit Definition der Tg als Mittelpunkttemperatur (Tangentenmethode) und Stickstoff als Schutzgas bestimmt.

Die Pfropfpartikel in der Komponente B1 weisen bevorzugt eine mittlere Teilchengröße (d_{50}-Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 µm, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,5 µm auf.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Sie wird, soweit in der vorliegenden Anmeldung nicht explizit anders angegeben, mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-l796) bestimmt.

Bevorzugte Monomere B1.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α-Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B1.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B1.1.1 Styrol und B1.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B1 geeignete Pfropfgrundlagen B1.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Mischungen aus solchen Kautschuken bzw. Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke, in denen die Silikon- und die Acrylatkomponenten chemisch miteinander (z.B. durch Pfropfung) miteinander verknüpft sind.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B1.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis von Butadien oder Isopren), Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke (z.B. auf Basis von Butadien- und Styrolblöcken),

Copolymerisate von Dienkautschuken mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B1.1.1 und B1.1.2) und Mischungen aus den zuvor genannten Kautschuktypen. Besonders bevorzugt sind reiner Polybutadienkautschuk und Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk.

Der Gelanteil der Pfropfpolymerisate beträgt mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% (gemessen in Aceton).

Der Gelgehalt der Pfropfpolymerisate wird, soweit in der vorliegenden Erfindung nicht anders angegeben, bei 25°C als in Aceton als Lösungsmittel unlöslicher Anteil bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pfropfpolymerisate B1 werden hergestellt durch radikalische Polymerisation.

Das Pfropfpolymerisat B1 umfasst herstellungsbedingt im Allgemeinen freies, d.h. nicht chemisch an die Kautschukgrundlage gebundenes Copolymerisat aus B1.1.1 und B1.1.2, welches sich dadurch auszeichnet, dass es in geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Aceton) gelöst werden kann.

Bevorzugt enthält die Komponente B1 ein freies Copolymerisat aus B1.1.1 und B1.1.2, welches ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (Mw), bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, von bevorzugt 30000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 40000 bis 120000 g/mol aufweist.

Komponente B2

Als Komponente B2 können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen optional Pfropfpolymerisate, hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Suspensionspolymerisationsverfahren enthalten. Hierbei handelt es sich in bevorzugter Ausführungsform um Pfropfpolymerisate von

B2.1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 93 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 92 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 87 bis 93 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B2, einer Mischung aus

B2.1.1) 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Mischung B.2.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und Methacrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B2.1.2) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Mischung B2.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester

(wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und Derivate (wie beispielsweise Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid)

auf

B2.2) 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 13 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B2,

wenigstens einer Pfropfgrundlage.

Die Pfropfgrundlage hat vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur < 0°C, bevorzugt < -20°C, besonders bevorzugt < -60°C.

Die Pfropfpartikel in der Komponente B2 weisen bevorzugt eine mittlere Teilchengröße (D50-Wert) von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 0,2 bis 2 µm, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1,0 µm, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,6 µm auf.

Bevorzugte Monomere B2.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α-Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B2.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B2.1.1 Styrol und B2.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B2 geeignete Pfropfgrundlagen B2.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen sowie Mischungen aus solchen Kautschuken.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B2.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis von Butadien oder Isopren), Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke (z.B. auf Basis von Butadien- und Styrolblöcken), Copolymerisate von Dienkautschuken mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B2.1.1 und B2.1.2) und Mischungen aus den zuvor genannten Kautschuktypen. Besonders bevorzugt als Pfropfgrundlage B2.2 sind Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuke und Mischungen von Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuken mit reinem Polybutadienkautschuk.

Der Gelanteil der Pfropfpolymerisate B2 beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 17 bis 23 Gew.-% (gemessen in Aceton).

Besonders bevorzugte Polymerisate B2 sind z.B. ABS-Polymerisate hergestellt durch radikalische Polymerisation, welche in bevorzugter Ausführungsform bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt

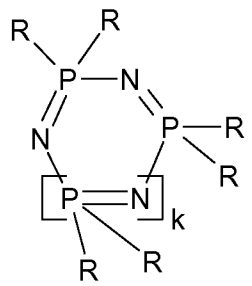
bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Pfropfpolymerisat B2, an n-Butylacrylat enthalten.

Das Pfropfpolymerisat B2 umfasst im Allgemeinen herstellungsbedingt freies, d.h. nicht chemisch an die Kautschukgrundlage gebundenes Copolymerisat aus B2.1.1 und B2.1.2, welches sich dadurch auszeichnet, dass es in geeigneten Lösungsmittel (z.B. Aceton) gelöst werden kann.

Bevorzugt enthält die Komponente B2 freies Copolymerisat aus B2.1.1 und B2.1.2, welches ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (Mw), bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, von bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol, besonders bevorzugt von 70000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 80000 bis 120000 g/mol aufweist.

Komponente C

Phosphazene gemäß Komponente C, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind cyclische Phosphazene gemäß Formel (X)



(X),

wobei

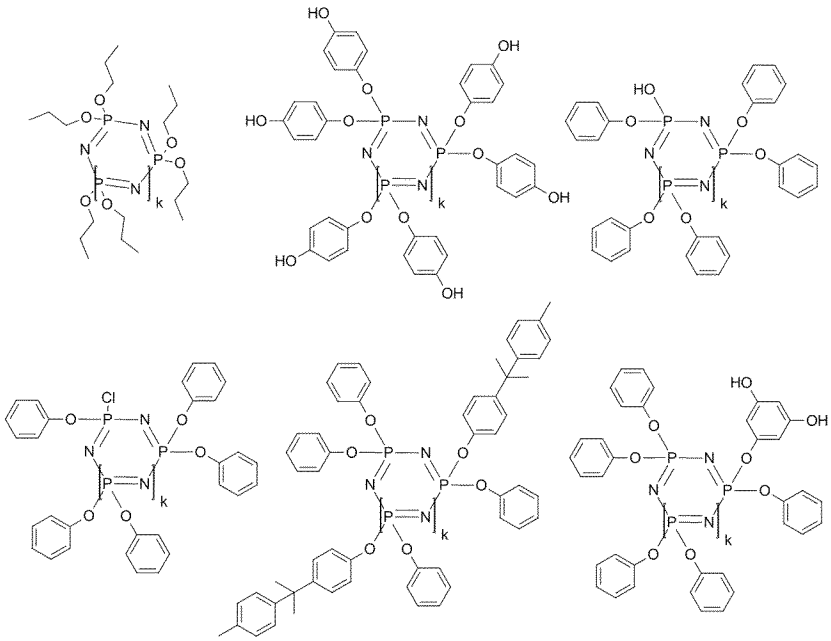
R jeweils gleich oder verschieden ist und für
- einen Aminrest,
- jeweils, gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes, weiter bevorzugt monohalogeniertes, C_1- bis C_8-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl,
- C_1- bis C_8- Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy,
- jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5- bis C_6-Cycloalkyl,

- jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder Hydroxy-substituiertes, C_6- bis C_{20}-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy,
- jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_7- bis C_{12}-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C_1-C_4-alkyl, oder
- einen Halogen-Rest, vorzugsweise Chlor oder Fluor, oder
- einen OH-Rest steht.

k die oben genannte Bedeutung hat.

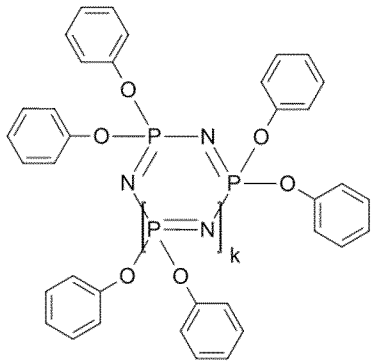
Bevorzugt sind:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene, sowie Phosphazene der folgenden Strukturen:



In den oben gezeigten Verbindungen ist k = 1, 2 oder 3.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen (alle R = Phenoxy) mit einem Anteil an Oligomeren mit k = 1 (C1) von 60 bis 98 mol.-%.



(XI)

Für den Fall, dass das Phosphazen gemäß Formel (X) am Phosphor Halogen-substitiert ist, z. B. aus unvollständig reagierten Ausgangsmaterial, ist der Anteil dieses am Phosphor Halogen-substituierten Phosphazens bevorzugt kleiner als 1000 ppm, weiter bevorzugt kleiner 500ppm.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden, d.h. der Rest R kann gleich sein oder 2 oder mehr Reste in der Formel (X) können verschieden sein. Bevorzugt sind die Reste R eines Phosphazens identisch.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform werden nur Phosphazene mit gleichem R eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil der Tetrameren (k=2) (C2) von 2 bis 50 mol.-% bezogen auf die Komponente C, weiter bevorzugt von 5 bis 40 mol.%, noch weiter bevorzugt von 10 bis 30 mol.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 20 mol.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil der höheren oligomeren Phosphazene (k=3, 4, 5, 6 und 7) (C3) von 0 bis 30 mol.-% bezogen auf die Komponente C, weiter bevorzugt von 2,5 bis 25 mol.%, noch weiter bevorzugt von 5 bis 20 mol.-%, und besonders bevorzugt von 6 – 15 mol.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil d er Oligomere mit k>= 8 (C4) von 0 bis 2,0 mol.-% bezogen auf die Komponente C, und bevorzugt von 0,10 bis 1,00 mol.-% .

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform erfüllen die Phosphazene der Komponente C alle drei zuvor genannten Bedingungen hinsichtlich der Anteile (C2 – C4).

Bevorzugt ist die Komponente C ein Phenoxyphosphazen mit einem Trimerenanteil (k=1) von 65 bis 85 mol.-%, einem Tetramerenanteil (k=2) von 10 bis 20 mol.-%, einem Anteil an höheren oligomeren Phosphazene (k=3,4,5,6 und 7) von 5 bis 20 mol.-% und Phosphazen-Oligomere mit k>= 8 von 0 bis 2 mol.-%, bezogen auf die Komponente C.

Besonders bevorzugt ist die Komponente C ein Phenoxyphosphazen mit einem Trimerenanteil (k=1) von 70 bis 85 mol.-%, einem Tetramerenanteil (k=2) von 10 bis 20 mol.-%, einem Anteil an höheren oligomeren Phosphazene (k=3,4,5,6 und 7) von 6 bis 15 mol.-% und Phosphazen-Oligomere mit k>= 8 von 0,1 bis 1 mol.-%, bezogen auf die Komponente C.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente C ein Phenoxyphosphazen mit einem Trimerenanteil (k=1) von 65 bis 85 mol.-%, einem Tetramerenanteil (k=2) von 10 bis 20 mol.-%, einem Anteil an höheren oligomeren Phosphazene (k=3,4,5,6 und 7) von 5 bis 15 mol.-% und Phosphazen-Oligomere mit k>= 8 von 0 bis 1 mol.-%, bezogen auf die Komponente C.

Mit n wird der gewichtete arithmetische Mittelwert von k gemäß folgender Formel definiert:

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{max} k_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{max} x_i}$$

Dabei ist x_i der Anteil des Oligomers k_i und es gilt also, dass die Summe aller x_i gleich 1 ist.
In einer alternativen Ausführungsform ist n im Bereich von 1,10 bis 1,75, bevorzugt von 1,15 bis 1,50, weiter bevorzugt von 1,20 bis 1,45, und besonders bevorzugt von 1,20 bis 1,40 (Bereichsgrenzen eingeschlossen).

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben.

Die Oligomer-Zusammensetzungen der Phosphazene in den jeweiligen Blendproben lassen sich auch nach Compoundieren mittels ^{31}P NMR nachweisen und quantifizieren (chemische Verschiebung; δ trimer: 6,5 bis 10,0 ppm; δ tetramer: -10 bis -13,5 ppm; δ höhere Oligomere: -16,5 bis -25,0 ppm).

Komponente D

Die Komponente D umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate oder Polyalkylenterephthalate.

Geeignet als Vinyl(Co)Polymerisate D sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C_1-C_8)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter

Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

D.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1-C_8)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

D.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1-C_8)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide, ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

Die Vinyl(co)polymerisate D sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus D.1 Styrol und D.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß D sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte Mw (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 100.000 und 150.000 g/mol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist D ein Copolymerisat aus 77 Gew.-% Styrol und 23 Gew.-% Acrylnitril mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 130.000 g/mol.

Geeignet als Komponente D enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Polyalkylenterephthalaten.

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und Alkandiolen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen daraus, beispielsweise auf Basis von Propylenglycol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol, und Cyclohexyldimethanol, ableiten, wobei die erfindungsgemäße Diolkomponente mehr als 2 Kohlenstoffatome aufweist. Demgemäß werden als Komponente D bevorzugt Polybutylenterephthalat und/oder Polytrimethylenterephthalat, am meisten bevorzugt Polybutylenterephthalat eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenterephthalate können als Monomer der Disäure auch bis zu 5 Gew.-% Isophthalsäure enthalten.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 3 bis 21 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure, Cyclohexandicarbonsäure.
Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Propandiol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-resten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von 1,3-Propandiol, 2-Ethylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,5-Pentan-diol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 3-Methylpentan-2,4-diol, 2-Methylpentan-2,4-diol, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol und 2-Ethylhexan-1,6-diol, 2,2-Diethylpropan-1,3-diol, 2,5-Hexandiol, 1,4-Di-(ß-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3-ß-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure oder deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern wie Dimethylterephthalat) und Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polypropylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(propylenglykol-1,3/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im Allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

In einer alternativen Ausführungsform können die erfindungsgemäß hergestellten Polyester auch im Gemisch mit anderen Polyestern und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden, wobei hier bevorzugt Gemische von Polyalkylenterephthalaten mit anderen Polyestern eingesetzt werden.

Weitere Additive E

Die Zusammensetzung kann weitere übliche Polymeradditive wie Flammschutzsynergisten außer Antidrippingmittel, Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittetrastearat), Nukleiermittel, Stabilisatoren (beispielsweise UV/Licht-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Umesterungsinhibitoren, Hydrolyseschutzmittel), Antistatika (beispielsweise Leitruße, Carbonfasern, Carbon Nanotubes sowie organische Antistatika wie Polyalkylenether, Alkyl Sulfonate oder Polyamid-haltige Polymere) sowie Farbstoffe, Pigmente, Füll- und Verstärkungsstoffe, insbesondere Glasfasern, mineralische Verstärkungsstoffe und Carbonfasern, enthalten.

Als Stabilisatoren werden bevorzugt sterisch gehinderte Phenole und Phosphite oder deren Gemische, wie beispielsweise Irganox© B900 (Ciba Speciality Chemicals), verwendet. Pentaerythrittetrastearat wird bevorzugt als Entformungsmittel verwendet. Weiterhin wird vorzugsweise Ruß als Schwarzpigment (z.B. Blackpearls) zugesetzt.

Besonders bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente E neben optionalen weiteren Additiven ein Entformungsmittel, besonders bevorzugt Pentaerythrittetrastearat, in 0,1 bis 1,5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 Gew.-Teilen.
Besonders bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente E neben optionalen weiteren Additiven mindestens einen Stabilisator, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, Phosphite sowie Mischungen daraus und besonders bevorzugt Irganox® B900, in 0,01 bis 0,5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,03 bis 0,4 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,06 bis 0,3 Gew.-Teilen.

Weiterhin ist die Kombination aus PTFE (Komponente F), Pentaerythrittetrastearat und Irganox B900 mit einem phosphorbasiertem Flammschutzmittel, als Komponente C) besonders bevorzugt.

Kompenente F

Insbesondere wird als Antidrippingmittel Polytetrafluorethylen (PTFE) oder PTFE-haltige Zusammensetzungen wie beispielsweise Masterbatche von PTFE mit styrol- oder methylmethacrylat enthaltenden Polymeren oder Copolymeren, als Pulver oder als koagulierte Mischung, z.B. mit Komponente B, eingesetzt.

Die als Antidrippingmittel eingesetzten fluorierten Polyolefine 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 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3. Bevorzugte fluorierte Polyolefine 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, No. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; „Modern Plastics 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 0,05 und 1000 µm liegen.

Die erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine haben mittlere 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.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 µm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Fa. DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® angeboten.

Besonders bevorzugte flammgeschützte Zusammensetzungen enthalten als Komponente F neben optionalen weiteren Additiven ein fluoriertes Polyolefin in 0,05 bis 5,0 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-Teilen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von 27500 g/mol (bestimmt durch GPC in Dichlormethan mit Polycarbonat als Standard).

Komponente B1

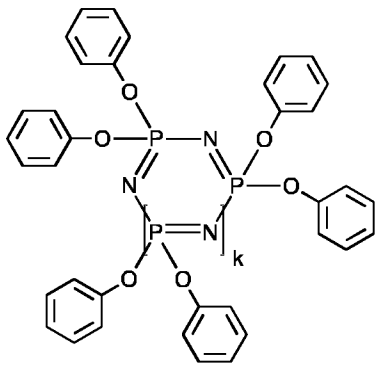
ABS-Pfropfpolymerisat, hergestellt durch Emulsions-Polymerisation von 43 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat einer Mischung aus 27 Gew.-% Acrylnitril und 73 Gew.-% Styrol in Gegenwart von 57 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat eines teilchenförmig vernetzten Polybutadienkautschuks (mittlerer Teilchendurchmesser d_{50} = 0,35 µm).

Komponente B2

n-Butylacrylat-modifiziertes Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ hergestellt im Massepolymersiationsverfahren mit einem A:B:S-Verhältnis von 21:10:65 Gew.-% und mit einem n-Butylacrylatgehalt von 4 Gew.-%. Der d_{50}-Wert der Pfropfpartikeldurchmesser bestimmt durch Ultrazentrifugation beträgt 0,5 µm. Die dem Pfropfpolymersiat zugrundeliegende Pfropfgrundlage ist ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer-Kautschuk (SBR). Der Gelgehalt des Pfropfpolymerisats gemessen in Aceton liegt bei 20 Gew.-%. Das per GPC mit Polystyrol als Standard in Dimethylformamid bei 20°C gemessene gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w des freien, d.h. nicht chemisch an den Kautschuk gebundenen bzw. in den Kautschukpartikeln in für Aceton unlöslicher Form inkludierten n-Butylacrylat-modifizierten SANs beträgt 110 kg/mol.

Komponente C

Phenoxyphosphazen der Formel (XI) mit einem Anteil an Oligomeren mit k = 1 von 70 mol.-%, einem Anteil an Oligomeren mit k = 2 von 18 mol.-% und einem Anteil an Oligomeren mit k ≥ 3 von 12 mol.-%.



(XI)

Komponente E1

Pentaerythrittetrastearat als Gleit-/Entformungsmittel

Komponente E2

Thermostabilisator, Irganox® B900 (Gemisch aus 80% Irgafos® 168 und 20% Irganox® 1076; BASF AG; Ludwigshafen / Irgafos® 168 (Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit) / Irganox® 1076 (2,6-Di-tert-butyl-4-(octadecanoxycarbonylethyl)phenol)

Komponente F

Polytetrafluorethylen-Pulver, CFP 6000 N, Fa. Du Pont

Herstellung und Prüfung der Formmassen

Auf einem Zweischneckenextruder (ZSK-25) (Fa. Werner und Pfleiderer) werden die in Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe bei einer Drehzahl von 225 Upm und einem Durchsatz von 20 kg/h bei einer Maschinentemperatur von 260°C compoundiert und granuliert.

Die fertigen Granulate werden auf einer Spritzgussmaschine zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet (Massetemperatur 240°C, Werkzeugtemperatur 80°C, Fließfrontgeschwindigkeit 240 mm/s).

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Materialien wurden folgende Methoden angewandt:

Die **IZOD Kerbschlagzähigkeit** wurde gemessen nach ISO 180/1A an einseitig angespritzten Prüfstäben der Dimension 80 mm x10 mm x 4 mm.

Der **Zug-Elastizitätsmodul** wurde bestimmt nach ISO 527 an Schulterstäben der Geometrie 170 mm x 10 mm x 4 mm.

Die **Wärmeformbeständigkeit** wurde gemessen gemäß ISO 306 (Vicat-Erweichungstemperatur, Verfahren B mit 50 N Belastung und einer Heizrate von 120 K/h) an einseitig angespritzten Prüfstäben der Dimension 80 mm x10 mm x 4 mm.

Die **Fließfähigkeit** wurde nach ISO 11443 (Schmelzeviskosität) bestimmt.

Die **Schmelzefließfähigkeit** wurde beurteilt anhand der Schmelzevolumenfließrate (MVR) gemessen gemäß ISO 1133 bei einer Temperatur von 260°C und mit einer Stempellast von 5 kg.

Als Maß für die **Hydrolysebeständigkeit** der hergestellten Zusammensetzungen diente die Änderung des MVR gemessen nach ISO 1133 bei 260°C mit einer Stempellast von 5 kg bei einer 7-tägigen Lagerung des Granulats bei 95°C und 100% relativer Luftfeuchte („FWL-Lagerung"). Dabei wurde der Anstieg des MVR-Wertes gegenüber dem MVR-Wert vor der entsprechenden Lagerung als ΔMVR(hydr.), welcher sich durch nachstehende Formel definiert, berechnet.

$$\Delta MVR(hydr.) = \frac{MVR(nach\,FWL - Lagerung) - MVR(vor\,Lagerung)}{MVR(vor\,Lagerung)} \bullet 100\%$$

Das **Brandverhalten** wurde nach UL 94V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,5 mm gemessen.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Zusammensetzungen der Beispiele 1, 2 und 3 mit 100% - 58% ABS hergestellt im Massepolymersiationsverfahren bezogen auf den Gesamt-ABS-Anteil die erfindungsgemäße Aufgabe lösen, d.h. eine Kombination aus guter Kerbschlagzähigkeit, Temperaturstabilität, E-Modul, Fließfähigkeit (< 300 Pas bei $1000s^{-1}$) und Hydrolysestabilität (< 50% Abweichung vom Ausgangswert des MVR 260°C/5kg nach Lagerung für 7d / 95 °C/ 100% rel. Luftfeuchtigkeit) aufweisen, bei einer UL94V-0 Klassifizierung bei 1,5 mm.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Komponenten	**Einheit**	**1**	**2**	**3**	**4 (Vgl.)**	**5 (Vgl.)**	**6 (Vgl.)**
Komponente A	Gew.-%	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1
Komponente B2	Gew.-%	10,0	7,4	5,8	4,2	2,6	
Komponente B1	Gew.-%		2,6	4,2	5,8	7,4	10,0
Komponente C	Gew.-%	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Komponente E1	Gew.-%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Komponente E2	Gew.-%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Komponente F	Gew.-%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften							
Izod-Kerbschlagzähigkeit / RT (ISO 180/1A)	kJ/m²	48	55	63	63	61	59
Zug-E-Modul (ISO 527)	N/mm²	2506	2432	2362	2298	2236	2131
Vicat B 120 (ISO 306)	°C	117	117	116	115	114	115
Schmelzeviskosität 260°C [100 s-1] (ISO 11443)	Pas	632	698	741	765	787	886
Schmelzeviskosität 260°C [1000 s-1] (ISO 11443)	Pas	230	260	280	306	342	390
Schmelzeviskosität 260°C [1500 s-1] (ISO 11443)	Pas	182	205	220	242	269	306
MVR 260°C/5 kg (ISO 1133)	cm³/10min	28	26	23	22	20	16
MVR 260°C/5 kg (ISO 1133) nach Lagerung für 7d / 95 °C/ 100% rel. Luftfeuchtigkeit	cm³/10min	31	31	31	34	37	37
Abweichung vom Ausgangswert des MVR 260°C/5kg (ISO 1133) nach Lagerung für 7d / 95 °C/ 100% rel. Luftfeuchtigkeit	%	11	19	35	55	85	131
UL 94 V 1.5 mm Bewertung		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 V 1.5 mm Gesamt-Nachbrennzeit	s	10	10	11	11	10	12

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend

A) 55 - 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,

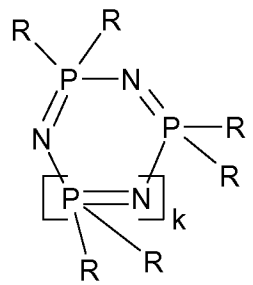
B) 1,0 – 20,0 Gew.-Teile kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat, bestehend aus

B1) optional mindestens einem im Emulsionspolymersiationsverfahren hergestellten Pfropfpolymerisat, und

B2) mindestens einem im Masse-, Suspensions- oder Lösungspolymeriationsverfahren hergestellten Pfropfpolymerisat,

wobei B2) zu mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die Komponente B vorliegt,

C) 1,0 – 20,0 Gew.-Teile, mindestens eines cyclischen Phosphazens, gemäß Formel (X)



(X),

wobei

k für 1 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5, steht,

wobei der Trimerenanteil (k=1) von 60 bis 98 mol.-% bezogen auf die Komponente C beträgt

und wobei

R

jeweils gleich oder verschieden ist und für einen Aminrest, jeweils, gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes, C_1- bis C_8-Alkyl,

vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, C_1- bis C_8- Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5- bis C_6-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder Hydroxy-substituiertes, C_6- bis C_{20}-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_7- bis C_{12}-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C_1-C_4-alkyl, oder einen Halogen-Rest, vorzugsweise Chlor, oder einen OH-Rest steht.

D) 0 – 15,0 Gew.-Teile kautschukfreies Vinyl(Co)Polymerisat oder Polyalkylenterephthalat,

E) 0 – 15,0 Gew.-Teile Additive,

F) 0,05 bis 5,0 Gew.-Teile Antidrippingmittel.

wobei alle Gewichtsteilangaben vorzugsweise so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten A+B+C+D+E+F in der Zusammensetzung 100 ergibt.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, der Anteil der Trimeren (k=1) 60 bis 98 mol.-%, weiter bevorzugt 65 bis 95 mol.-%, besonders bevorzugt 65 bis 90 mol.%, bezogen auf die Komponente C beträgt.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente C 8,5 – 12,0 Gew.-Teile beträgt.

4. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C ausgewählt ist aus der Gruppe, die Propoxyphosphazene, Phenoxyphosphazene, Methylphenoxyphosphazene, Aminophosphazene und Fluoralkylphosphazene umfaßt.

5. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R = Phenoxy ist.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, der Anteil der Trimeren (k=1) 65 – 85 mol.-%, bezogen auf die Komponente C beträgt.

7. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Trimerenanteil (k=1) von 65 bis 85 mol.-%, der Tetramerenanteil (k=2) von 10 bis 20 mol.-%, der Anteil an höheren oligomeren Phosphazene (k=3,4,5,6 und 7) von 5 bis 15 mol.-%, und der Anteil an Phosphazen-Oligomere mit k>= 8 von 0 bis 1 mol.-%, jeweils bezogen auf die Komponente C, beträgt.

8. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente D) in einem Anteil von 2,0 – 12,5 Gew.-Teilen enthalten ist.

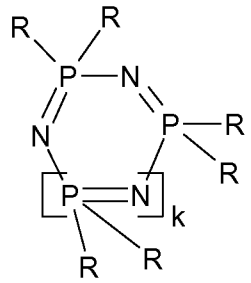
9 Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Komponente E mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe, die Flammschutzsynergisten, Antidrippingmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren, Antistatika, Farbstoffe, Pigmente und Füll- und Verstärkungsstoffe umfaßt.

10. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B
B1 in einem Anteil von 10-45 Gew.-%; und
B2 in einem Anteil von 55-90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponent B, enthält.

11 Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B
B1 in einem Anteil von 10-30 Gew.-%; und
B2 in einem Anteil von 70-90 Gew.%, jeweils bezogen auf die Komponent B, enthält.

12 Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfgrundlage der Komponente B1 ausgewählt ist aus der Gruppe, die Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke umfaßt.

13 Verwendung von cyclischen Phosphazenen, gemäß Formel (X)



(X),

zur Herstellung flammgeschützter Polymerzusammensetzungen mit einer Eigenschaftskombination aus guter Kerbschlagzähigkeit, Temperaturstabilität, E-Modul, Fließfähigkeit und Hydrolysestabilität bei gleichbleibender guter UL94V0-Klassifizierung bei 1,5 mm,

wobei

k für 1 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5, steht,

wobei der Trimerenanteil (k=1) von 60 bis 98 mol.-% bezogen auf die Komponente C beträgt

und wobei

R

jeweils gleich oder verschieden ist und für einen Aminrest, jeweils, gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes, C_1- bis C_8-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, C_1- bis C_8- Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5- bis C_6-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder Hydroxy-substituiertes, C_6- bis C_{20}-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_7- bis C_{12}-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C_1-C_4-alkyl, oder einen Halogen-Rest, vorzugsweise Chlor, oder einen OH-Rest steht.

14. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von spritzgegossenen oder thermogeformten Formkörpern.

15. Formkörper erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1-12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/5399 C08L55/02 C08L69/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DE 198 28 541 A1 (BAYER AG [DE]) 30 December 1999 (1999-12-30) examples 1-4; table -----	1-15 14
X	US 2003/040643 A1 (NAKANO SHINJI [JP] ET AL) 27 February 2003 (2003-02-27) Vergleichsbeispiel 4; paragraphs [0200], [0132]; example 7 -----	1-15
X	US 2003/092802 A1 (NAKACHO YOSHIFUMI [ES] ET AL) 15 May 2003 (2003-05-15) Vergleichsbeispiel 23; paragraphs [0261], [0066], [0256]; examples 60-63; tables 7,8 -----	1-15
Y	DE 103 93 198 B4 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 2 June 2010 (2010-06-02) paragraphs [0022], [0032], [0100] -----	14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 April 2014	07/04/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohner, Pierre

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/075314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19828541 A1	30-12-1999	AR 016996 A1	01-08-2001
		AU 4609099 A	17-01-2000
		BR 9911478 A	20-03-2001
		CA 2335965 A1	06-01-2000
		CN 1307608 A	08-08-2001
		DE 19828541 A1	30-12-1999
		EP 1095097 A1	02-05-2001
		JP 4383665 B2	16-12-2009
		JP 2002519462 A	02-07-2002
		US 6740695 B1	25-05-2004
		WO 0000542 A1	06-01-2000
US 2003040643 A1	27-02-2003	JP 3389553 B2	24-03-2003
		JP 2001316396 A	13-11-2001
		KR 100456261 B1	10-11-2004
		TW 575578 B	11-02-2004
		US 2003040643 A1	27-02-2003
		US 2004127734 A1	01-07-2004
		WO 0183495 A1	08-11-2001
US 2003092802 A1	15-05-2003	AU 7936498 A	03-05-1999
		BR 9806712 A	04-04-2000
		CA 2275247 A1	22-04-1999
		CN 1242784 A	26-01-2000
		EP 0945478 A1	29-09-1999
		ID 22006 A	19-08-1999
		US 2003092802 A1	15-05-2003
		US 2003220515 A1	27-11-2003
		WO 9919383 A1	22-04-1999
DE 10393198 B4	02-06-2010	AU 2003261725 A1	30-04-2004
		CN 1681906 A	12-10-2005
		DE 10393198 B4	02-06-2010
		DE 10393198 T5	18-08-2005
		JP 3923497 B2	30-05-2007
		KR 20050042810 A	10-05-2005
		WO 2004024844 A1	25-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/075314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/5399 C08L55/02 C08L69/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 28 541 A1 (BAYER AG [DE]) 30. Dezember 1999 (1999-12-30)	1-15
Y	Beispiele 1-4; Tabelle	14
X	US 2003/040643 A1 (NAKANO SHINJI [JP] ET AL) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Vergleichsbeispiel 4; Absätze [0200], [0132]; Beispiel 7	1-15
X	US 2003/092802 A1 (NAKACHO YOSHIFUMI [ES] ET AL) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Vergleichsbeispiel 23; Absätze [0261], [0066], [0256]; Beispiele 60-63; Tabellen 7,8	1-15
Y	DE 103 93 198 B4 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 2. Juni 2010 (2010-06-02) Absätze [0022], [0032], [0100]	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 besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. April 2014	07/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohner, Pierre

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/075314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19828541 A1	30-12-1999	AR 016996 A1	01-08-2001
		AU 4609099 A	17-01-2000
		BR 9911478 A	20-03-2001
		CA 2335965 A1	06-01-2000
		CN 1307608 A	08-08-2001
		DE 19828541 A1	30-12-1999
		EP 1095097 A1	02-05-2001
		JP 4383665 B2	16-12-2009
		JP 2002519462 A	02-07-2002
		US 6740695 B1	25-05-2004
		WO 0000542 A1	06-01-2000
US 2003040643 A1	27-02-2003	JP 3389553 B2	24-03-2003
		JP 2001316396 A	13-11-2001
		KR 100456261 B1	10-11-2004
		TW 575578 B	11-02-2004
		US 2003040643 A1	27-02-2003
		US 2004127734 A1	01-07-2004
		WO 0183495 A1	08-11-2001
US 2003092802 A1	15-05-2003	AU 7936498 A	03-05-1999
		BR 9806712 A	04-04-2000
		CA 2275247 A1	22-04-1999
		CN 1242784 A	26-01-2000
		EP 0945478 A1	29-09-1999
		ID 22006 A	19-08-1999
		US 2003092802 A1	15-05-2003
		US 2003220515 A1	27-11-2003
		WO 9919383 A1	22-04-1999
DE 10393198 B4	02-06-2010	AU 2003261725 A1	30-04-2004
		CN 1681906 A	12-10-2005
		DE 10393198 B4	02-06-2010
		DE 10393198 T5	18-08-2005
		JP 3923497 B2	30-05-2007
		KR 20050042810 A	10-05-2005
		WO 2004024844 A1	25-03-2004