

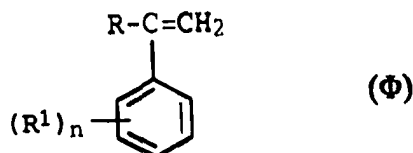
PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5399, C08L 101/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/24837 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1998 (11.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06421 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 50 563.1 5. Dezember 1996 (05.12.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOTTSCHALK, Axel [DE/DE]; Hirschhornring 33, D-67435 Neustadt (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Dienesfelder Strasse 26, D-67487 Maikammer (DE). KOCH, Andreas [DE/DE]; Pfalzring 9-17, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). AUMÜLLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: FLAME-RESISTANT THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS**(54) Bezeichnung:** FLAMMWIDRIGE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN**(57) Abstract**

The invention concerns flame-resistant thermoplastic moulding compounds containing: A) between 1 and 97 wt % of at least one polycarbonate, polyamide, polyester, polyolefin or polymethacrylate or a mixture of the above-mentioned thermoplastic polymers; B) between 1 and 97 wt % of at least one graft polymer consisting of: b₁) between 40 and 80 wt % of a graft basis comprising a rubber-elastic polymer with a glass transition temperature of less than 0 °C; and b₂) between 20 and 60 wt % of a graft overlay comprising: b₂₁) between 50 and 95 wt %

vinylaromatic monomers of general formula Φ , in which R designates a C₁-C₈ alkyl group or a hydrogen atom and R¹ designates a C₁-C₈ alkyl group, and n has the value 0, 1, 2 or 3 or methylmethacrylate or mixtures thereof; and b₂₂) between 5 and 50 wt % acrylonitrile, methacrylonitrile, methylmethacrylate, maleic acid anhydride or mixtures thereof; C) between 1 and 97 wt % of at least one thermoplastic copolymer comprising: c₁) between 50 and 95 wt % vinylaromatic monomers of general formula Φ or methylmethacrylate or mixtures thereof; and c₂) between 5 and 50 wt % acrylonitrile, methacrylonitrile, methylmethacrylate, maleic acid anhydride or mixtures thereof; D) between 1 and 50 wt % flame retardants containing iminophosphoranes; and E) between 0 and 50 wt % further additives.

**(57) Zusammenfassung**

Flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Polyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacrylats oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate, B) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0 °C und b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus b₂₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomere der allgemeinen Formel Φ , worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisates aus c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomere der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen D) 1 bis 50 Gew.-% Flammenschutzmittel, enthaltend Iminophosphorane, sowie E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Flammwidrige thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend

10 A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Polyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacrylats oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate,

B) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

15

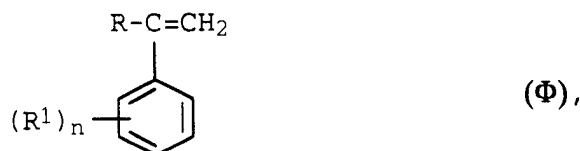
b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und

20

b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

b₂₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ

25



30

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und

35

b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,

40

C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisates aus

c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und

45

2

- c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,
- 5 D) 1 bis 50 Gew.-% Flammschutzmittel, enthaltend Iminophosphorane, sowie
- E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung
10 dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern sowie die Formkörper, Folien oder Fasern selbst. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen sowie der Beschreibung zu entnehmen.

15 Thermoplastische Formmassen werden aufgrund ihrer vorteilhaften physikalischen und chemischen Eigenschaften in mannigfaltiger Weise zu Formteilen mit einem breiten Anwendungsspektrum verarbeitet. Häufig können durch Mischen unterschiedlicher Polymerkomponenten Polymerblends erhalten werden, die leichter zu ver-
20 arbeiten sind und optimierte Produkteigenschaften zeigen. Für zahlreiche Anwendungen von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen wird mittlerweile ebenfalls gefordert, daß sie im Brandfall ein ausgeprägtes flammwidriges Verhalten zeigen und nicht zu brennendem Abtropfen neigen.

25 Die Flammwidrigkeit kann beispielsweise nach der Methode UL 94 (z.B. beschrieben in J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", S. 346 ff., Hanser Verlag, München, 1990), die häufig auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt
30 wird, geprüft werden.

Als Flammschutzmittel für polycarbonathaltige Formmassen werden in der JP-A 06016919 Mischungen aus Styrolcopolymeren, phosphorhaltigen Copolymeren und Teflon beschrieben. Halogenhaltige
35 Polymere wie Polytetrafluorethylene wirken zwar dem Abtropfen entgegen, sollten aber aus Gründen der Umweltverträglichkeit vermieden werden.

Flammschutzmittel auf der Basis von Phosphor bzw. phosphororganischen Verbindungen sind hinlänglich bekannt als Bestandteil von Polymerformmassen, führen jedoch häufig zu einer Beeinträchtigung bei der Wärmeformbeständigkeit.
40

Der Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, flammwidrige,
45 ggf. halogenfreie, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten, Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, Polymethacrylaten oder Gemischen der vorgenannten thermoplastischen Poly-

3

merisate bereit zu stellen, die durch den Zusatz einer wirksamen Menge an Flamschutzmittel nicht mehr zu brennendem Abtropfen neigen, wobei dieser Zusatz die ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Formmassen nicht in unvorteil-
 5 hafter Weise beeinflusst.

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Formmassen gefunden.

Weiterhin wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen
 10 zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien sowie die hierbei erhältlichen Formkörper, Fasern und Folien gefunden.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammwidrigen thermoplastischen Formmassen die

15

- Komponente A) in einer Menge von 3 bis 92,9 Gew.-%,
 Komponente B) in einer Menge von 2 bis 91,9 Gew.-%,
 Komponente C) in einer Menge von 1 bis 90,9 Gew.-%,
 Komponente D) in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% und
 20 Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 45 Gew.-%.

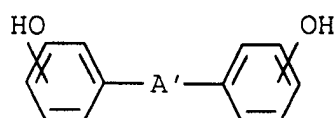
Die Summe der Gew.-% der einzelnen Komponenten beträgt 100.

- Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen
 25 in einer Menge von 1 bis 97, bevorzugt von 3 bis 92,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens ein Polycarbonat, ein Polyamid, einen Polyester, ein Polyolefin oder ein Polymethacrylat oder ein Gemisch der genannten thermoplastischen Polymerisate. Bevorzugt werden als Komponente A)
 30 ein oder mehrere Polycarbonate eingesetzt.

- Geeignete Polycarbonate sind hinlänglich bekannt. Deren Herstellung und Eigenschaften sind z.B. beschrieben im Kunststoff-Handbuch 3/1 "Technische Thermoplaste, Polycarbonate, Polyacetale,
 35 Polyester, Celluloseester", Hrsg. L. Bottenbruch, Hanser-Verlag, München, 1992, S. 117-299.

Geeignete Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel Ψ

40



(Ψ),

45

worin A' eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, sowie -S- oder -SO₂- bedeutet.

- 5 Bevorzugte Diphenole der Formel Ψ sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Weitere bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon oder Resorcin. Besonders bevorzugt
- 10 sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
- 15 Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A) geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt

- 20 sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.
- 25 Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,20 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000 g/mol, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

30

Die Diphenole der allgemeinen Formel Ψ sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch

- 35 Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.
- 40 (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782.)

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetrame-

- 45 thyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-Di-t-

5

butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden halogenfreie Polycarbonate eingesetzt.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien
10 Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten
15 an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Geeignete Polyamide sind an sich bekannt. Bevorzugt werden ganz allgemein solche Polyamide eingesetzt, die einen aliphatisch
20 teilkristallinen oder teilaromatischen sowie amorphen Aufbau besitzen. Gleichfalls sind Polyamid-Blends einsetzbar, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Ultramid® (BASF AG) erhältlich sind.

Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der
25 Literatur beschrieben (Kunststoff-Handbuch 3/1 "Technische Thermoplaste, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester", Hrsg. L. Bottenbruch, Hanser-Verlag, München, 1992, S. 7 - 115). Sie leiten sich im allgemeinen von einer aromatischen Dicarbonsäure ab, wobei das aromatische Gerüst z.B. auch mit Halogen,
30 wie Chlor oder Brom, oder mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen, bevorzugt C₁- bis C₄-, substituiert sein kann. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder Dicarbonsäuren, die in bestimmtem Umfang (bis zu 10 mol-%) durch aliphatische oder
35 cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können. Als besonders geeignete Polyesterkomponente sei z.B. Polybutylenterephthalat genannt. Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 200 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch
40 (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

Als Polyolefine sind ganz allgemein Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen geeignet. Entsprechende Produkte
45 sind unter den Bezeichnungen Lupolen® bzw. Novolen® (BASF AG) erhältlich.

Unter Polymethacrylate fallen insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie die Copolymere auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu 40 Gew.-% an weiterem copolymerisierbaren Monomer.

- Derartige Polymermaterialien werden unter den Marken Lucryl®
5 (BASF AG) oder Plexiglas® (Röhm GmbH) vertrieben. Gegebenenfalls können bei Kompatibilisierungsproblemen mit den unter A) genannten Komponenten Haftvermittler eingesetzt werden.

- Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von
10 1 bis 97, bevorzugt von 2 bis 91,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

- b₁) 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 70 Gew.-%, bezogen
15 auf das Pfropfpolymerisat, einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und

- b₂) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen
20 auf das Pfropfpolymerisat, einer Pfropfaufgabe aus

- b₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%,
bezogen auf die Pfropfaufgabe, vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat
25 oder deren Mischungen und

- b₂₂) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%,
bezogen auf die Pfropfaufgabe, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder
30 deren Mischungen.

- Für die Pfropfgrundlage b₁ kommen Polymerisate in Frage, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, vorzugsweise unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Naturkautschuk, Synthesekautschuk
35 auf der Basis von konjugierten Dienen, gewünschtenfalls mit anderen Copolymeren sowie Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure, die auch weitere Comonomere enthalten können.

- 40 Bevorzugt kommen als Pfropfgrundlage b₁ Polybutadien (vgl. DE-A 14 20 775 und DE-A 14 95 089) und Copolymerisate aus Polybutadien und Styrol (vgl. GB-A 649 166) in Betracht.

- Weiterhin sind Pfropfgrundlagen b₁ bevorzugt, die aufgebaut sind
45 aus

7

- b₁₁) 70 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage, mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat,
- 5
- b₁₂) 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 16 bis 29 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage, eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und/oder Vinylmethylether und
- 10
- b₁₃) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage, eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.
- 15

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren b₁₃ eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat oder Triallylisocyanurat.

20

25 Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

Auch diese Art von Pfropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

30

Von den Pfropfaufgaben b₂ sind diejenigen bevorzugt, in denen b₂₁ Styrol oder α -Methylstyrol bedeutet. Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril, α -Methylstyrol und Acrylnitril, Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Pfropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten b₂₁ und b₂₂.

35

Für den Fall, daß das Pfropfpolymerisat B) eine Pfropfgrundlage b₁ enthält, die aus Polybutadien aufgebaut ist, so spricht man von ABS-Kautschuken.

40

Die Pfropfcopolymerisation kann, wie z.B. aus der DE-A 49 358 bekannt, in Lösung, Suspension oder vorzugsweise in Emulsion erfolgen. Die Weichphase des Pfropfcopolymerisats weist, bei der bevorzugten Herstellung des ABS-Kautschuks und der Pfropfung

45

in Emulsion, einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der integralen Masseverteilung) von 50 bis 180 nm auf. Durch Vergrößerung der Teilchen, z.B. durch Agglomeration oder bei der Gewinnung der Emulsion im Wege des Saatlatex-Verfahrens, kann
5 der d_{50} -Wert im Bereich von 200 bis 500 nm eingestellt werden. Bei solchen Pfropfcopolymerisationen erfolgt eine zumindest teilweise chemische Verknüpfung der polymerisierenden Monomeren mit dem bereits polymerisierten Kautschuk, wobei die Verknüpfung wahrscheinlich an den im Kautschuk enthaltenen Doppelbindungen
10 erfolgt. Zumindest ein Teil der Monomeren ist also auf den Kautschuk gepfropft, also durch kovalente Bindungen an den Kautschuk-Fadenmolekülen gebunden.

Die Pfropfung kann auch mehrstufig erfolgen, indem zuerst ein
15 Teil der die Pfropfhülle bildenden Monomere aufgepfropft wird und anschließend der Rest.

Ist die Pfropfgrundlage b_1 der Pfropfpolymerisate B aus den Komponenten b_{11} , gegebenenfalls b_{12} und b_{13} aufgebaut, so spricht man
20 von ASA-Kautschuken. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

Die Herstellung des Pfropfpolymerisats B) kann beispielsweise
25 nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

Der Aufbau der Pfropfaufgabe des Pfropfpolymerisats kann ein- oder zweistufig erfolgen.

30 Im Falle des einstufigen Aufbaues der Pfropfaufgabe wird ein Gemisch der Monomeren b_{21} und b_{22} in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich von 99:5 bis 50:50, bevorzugt von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren b_1 , in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

35 Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfaufgabe b_2 macht die erste Stufe im allgemeinen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf b_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur monoethylenisch-ungesättigte aromatische Kohlen-
40 wasserstoffe b_{21} verwendet.

Die zweite Stufe der Pfropfaufgabe macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf b_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den genannten
45 monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen b_{21} und monoethylenisch ungesättigten Monomeren b_{22} im Gewichts-

verhältnis b_{21}/b_{22} von im allgemeinen 90:10 bis 60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

Die Bedingungen der Pfropfcopolymerisation werden vorzugsweise
5 so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert d. integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-OS 28 26 925 beschrieben.

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige
10 Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pfropfcopolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

15 Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so daß der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pfropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

25 Der chemische Aufbau der beiden Pfropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

30 Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 1 bis 97, bevorzugt von 1 bis 90,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Copolymerisats aus

35 c₁) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf c₁ und c₂, vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und

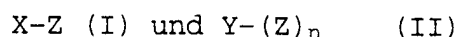
40 c₂) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf c₁ und c₂, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen.

Die Copolymerisate C) sind in einer bevorzugten Ausführungsform halogenfrei, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C) sind solche aus Styrol und Acrylnitril
45 und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit

Methylmethacrylat und aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

- 5 Die Copolymerisate C) sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Sie weisen mittlere Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittelwert) bis zu 400 000 g/mol auf. Bevorzugte Copolymerisate C haben mittlere
- 10 Molekulargewichte $\bar{M}_w$ im Bereich von 50 000 bis 380 000, insbesondere von 70 000 bis 370 000 g/mol.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten Flammenschutzmittel (Komponente D), die ausschließlich oder im wesentlichen aus Iminophosphoranen (λ^5 -Phosphazene) bestehen. Diese Flammenschutzmittel
- 15 liegen in den thermoplastischen Polymerformmassen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% vor. Bevorzugt sind solche Flammenschutzmittel, die nicht ausschließlich aus Iminophosphoranen bestehen. Grundsätzlich geeignet
- 20 sind Iminophosphorane die unter die allgemeinen Formeln



fallen, worin

- 25 X Wasserstoff; ein geradkettiger oder verzweigter C_1 - bis C_{20} -, bevorzugt C_3 - bis C_{12} -Alkylrest, wie Propyl, Butyl, Pentyl in geradkettiger und verzweigten Form; Aryl, bevorzugt nicht substituierte oder aromatisch-aliphatisch substituierte C_6 -
- 30 bis C_{20} -Aryle, insbesondere Phenyl; Heteroaryl; eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäuregruppe; eine Cyangruppe; Trialkylsilyl; eine $P(O)R_2$ - oder $P(S)R_2$ -Gruppe oder eine Amingruppe bedeutet,
- 35 Y einen n-wertigen organischen Rest, der C_1 - bis C_{100} -, bevorzugt C_2 - bis C_{20} - geradkettige oder verzweigte Alkylen-einheiten, Dendrimere, aliphatische Carbocyclen, wobei die Ringe aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen und ggf. alkyl-
- 40 substituierte aromatische Zwischenglieder enthalten können, umfaßt, wobei die offenkettigen und cyclischen Alkylen-einheiten im Alkylteil einmal oder mehrmals, in beliebiger Kombination, mit Stickstoff-, $C(O)-R$ -, Ether-, Thioether-, SO_2 -Resten, aliphatischen -, aromatischen Heterocyclen oder einer Cyan- oder Isocyanatgruppe substituiert sein können;
- 45 Aryl; Heteroaryl, bevorzugt Heteroaromaten mit 2,6-Disubstitution, die sich z.B. vom Pyridin, 4-Phenyl- und 4-Methyl-1,3,5-triazin ableiten; eine aromatische Mono- oder

11

- Polysulfonsäuregruppe; Amidderivate der Phosphorig-, Phosphor- oder Thiophosphorsäure; Amidderivate der Monoalkyl- und Monoarylphosphonsäure, der Monoalkyl- und Monoarylthio-phosphonsäure sowie gemischt-substituierte Verbindungen dar-
stellt;
- 5
- Z einen Rest der Formel $R^1R^2R^3P=N-$ darstellt, wobei R^1 , R^2 und R^3 , unabhängig voneinander, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_4 - bis C_9 -Alkyl, insbesondere Butyl und Cyclohexyl; C_6 - bis C_{20} -
- 10 Aryl, bevorzugt alkylsubstituiertes Aryl, insbesondere Phenyl, Phenyl mit einer Methylgruppe in 2-, 3- und 4-Posi-tion, Phenyl mit zwei Methylgruppen in 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- und 3,4-Position, oder Heteroaryl darstellt und
- 15 n ganze Zahlen zwischen 2 und 1000, bevorzugt zwischen 2 und 10 bezeichnet.
- Iminophosphorane der Formel (I) und (II) können jeweils einzeln oder in Kombination den Bestandteil D) der erfindungsgemäßen
- 20 thermoplastischen Formmassen bilden, wobei in letzterem Fall die Bestandteile Z von (I) und (II) nicht übereinstimmen müssen. Grundsätzlich können jeweils Gemische der unter die jeweilige Formel fallenden Verbindungen eingesetzt werden.
- 25 Unter Aryl fallen ganz allgemein C_6 - bis C_{20} -Arylverbindungen, wie Phenyl und Naphthyl; Alkylarylverbindungen, wie C_1 - bis C_6 -alkyl-substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Methyl, Ethyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin in Frage kommen; mit aromatischen Resten substituiertes Aryl, z.B. Biphenyl; gemischt aromatisch-
- 30 aliphatisch substituiertes Aryl, wie alkylsubstituiertes Biphenyl; mit stickstoffhaltigen Gruppen substituiertes Aryl, wobei als stickstoffhaltige Gruppen z.B. primäre und sekundäre Amine mit C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder Phenylresten, die Nitro- und Hydroxylamingruppe sowie Hydroxylaminether mit C_1 - bis C_{12} -Alkyl-
- 35 oder Phenylresten in Frage kommen; mit $C(O)-R$ -Substituenten versehenes Aryl, worin R = Wasserstoff, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl, Hydroxyl, $O-C_1$ - bis $-C_{12}$ -Alkyl, O -Aryl oder primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, ggf. mit den vorgenannten N-Substituenten, bedeuten; mit Ether- oder Thioethergruppen substi-
- 40 tuiertes Aryl mit $O-C_1$ - bis $-C_{12}$ -Alkyl- oder O -Aryl- sowie mit $S-C_1$ - bis $-C_{12}$ -Alkyl- oder S-Arylresten; mit einer SO_2 -Gruppe substituiertes Aryl, wobei als ein am Schwefel gebundener Rest eine Hydroxylgruppe, ein primäres, sekundäres, tertiäres Amin, vorzugsweise mit N-Substituenten wie vorhergehend beschrieben,
- 45 eine Hydrazingruppe mit einem C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder Phenylrest, wobei ein derartiger Rest an N^1 oder N^2 oder an N^1 und N^2 oder zweimal an N^2 oder einmal an N^1 und zweimal an N^2 gebunden ist,

12

- eine OM-Gruppe, wobei M ein ein- oder zweiwertiges Metall aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink oder Titan darstellt, ein O-C₁- bis -C₁₂-Alkylrest, ein O-Arylrest, eine Isocyanatgruppe oder ein
- 5 1,2,4-Triazolrest vorliegen kann; mit einem aliphatischen Heterocyclus substituiertes Aryl; mit einem aromatischen Heterocyclus substituiertes Aryl sowie mit einer Cyan- oder mit einer Isocyanatgruppe substituiertes Aryl. Die vorstehend aufgeführten Substituenten am aromatischen System können sowohl einzeln, als
- 10 auch mehrfach in beliebiger Kombination vorliegen.

- Als Heteroarylreste sind ganz allgemein geeignet C₃- bis C₂₀-Verbindungen, die vorzugsweise 1 bis 3 Stickstoffatome pro Ring enthalten, z.B. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Chin-
- 15 oxalanyl; alkylsubstituierte Heteroarylverbindungen, wie C₁- bis C₆-alkylsubstituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Chinoxalanyl, wobei die Alkylsubstituenten Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl und Cyclohexyl sein können und Mehrfachsubstitution nicht ausgeschlossen ist; mit aromatischen Resten versehenes
- 20 Heteroaryl, wie Phenyltriazinyl; gemischt aromatisch-aliphatisch substituiertes Heteroaryl, wobei bevorzugt ein Phenylrest mit einer Methylgruppe in 2-,3- oder 4-Position oder ein Phenylrest mit zwei Methylgruppen in 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- oder 3,4-Position eingesetzt wird; mit stickstoffhaltigen Gruppen
- 25 versehenes Heteroaryl; mit C(O)-R-Gruppen substituiertes Heteroaryl; mit Ether- oder Thioethersubstituenten versehenes Heteroaryl; mit einer SO₂-Gruppe substituiertes Heteroaryl; mit einem aliphatischen Heterocyclus substituiertes Heteroaryl; mit einem aromatischen Heterocyclus substituiertes Heteroaryl sowie mit
- 30 einer Cyan- oder mit einer Isocyanatgruppe substituiertes Heteroaryl. Soweit die für den Heteroarylrest in Frage kommenden Substituentenklassen bereits als Arylsubstituenten beschrieben sind, können die dort aufgelisteten Substitutionsmöglichkeiten übernommen werden. Die vorstehend aufgeführten Substituenten am hetero-
- 35 aromatischen Ring können nicht nur einzeln, sondern ebenso gut mehrfach und vor allem in beliebiger Kombination vorliegen.

- Als aliphatische Sulfonsäuregruppen können über den Schwefel an den Rest Z gebundene Substituenten eingesetzt werden, wobei der
- 40 aliphatische Rest bevorzugt verzweigtes oder geradkettiges C₁- bis C₂₀-Alkyl ist, bspw. Methyl.

- Als aromatische Sulfonsäuregruppen kommen z.B. über den Schwefel an den Rest Z gebundene Substituenten in Betracht, wobei für den
- 45 aromatischen Rest die oben für Aryl aufgeführten Substitutionsmöglichkeiten in Frage kommen.

13

Als Trialkylsilylrest ist z.B. die Trimethylsilylgruppe geeignet.

In der $P(O)R_2$ - und $P(S)R_2$ -Gruppe umfaßt R C_1 - bis C_{12} -Alkyl, Aryl, O- C_1 - bis - C_{12} -Alkyl, O-Aryl, S- C_1 - bis - C_{12} -Alkyl und S-Aryl.

5

Als Aminreste sind geeignet mit C_1 - bis C_{12} -Alkyl oder Phenyl substituierte sekundäre oder tertiäre Amine sowie Hydrazinderivate.

10 Soweit die unter Y genannten Substituentenklassen bereits vorhergehend beschrieben sind, gelten die dort aufgeführten Substitutionsmöglichkeiten gleichfalls für unter die Formel (II) fallende Iminophosphorane.

15 Als Amidderivate der Phosphorigsäure-, Phosphorsäure- und Thio-phosphorsäure werden vorzugsweise die jeweiligen Triamide ($n = 3$) - $P(O)Z_3$, $P(S)Z_3$ bzw. PZ_3 - eingesetzt, wobei die Z-Reste eines Triamids oder Diamids identisch oder verschieden sein können.

20 Die Amidderivate der Monoalkyl- und Monoarylphosphonsäure sowie der Monoalkyl- und Monoarylthiophosphonsäure ($n = 2$) umfassen Verbindungen der Formel $R^4P(O)Z_2$ bzw. $R^4P(S)Z_2$, wobei R^4 C_1 - bis C_{12} -Alkyl bzw. Aryl, mit Aryl wie vorhergehend beschrieben, ist und die Z-Reste eines Diamids identisch oder verschieden sein

25 können.

Als gemischt substituierte Verbindungen Y sind z.B. substituierte aromatische Sulfonsäuren ($H_2N-Ar-SO_2-NH_2$), sulfonierte Heterocyclen, zwei- oder mehrkernige Heterocyclen mit Aminsubstitution

30 im nicht heterocyclischen Ring geeignet.

In der allgemeinen Formel (II) kann Z, für $n \neq 1$, identische oder verschiedene Substituenten bezeichnen.

35 Als Flammschutzmittel D) sind außerdem von Carbonsäureamiden abgeleitete Iminophosphorane der allgemeinen Formel (III)



40

geeignet, wobei Z über den Iminostickstoff an die Carbonylgruppe gebunden ist und unter Z die bereits vorhergehend beschriebenen Reste fallen und R^5 mit Ausnahme des Wasserstoffs der Definition von Y entspricht. m kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 20 an-

45 nehmen.

Als Flammenschutzmittel D) kommen bevorzugt Gemische, die im wesentlichen die beschriebenen Iminophosphorane und daneben an sich bekannte Flammschutz- oder Antitropfmittel enthalten, in Frage. Der Anteil an Iminophosphoranen, bezogen auf D), liegt dabei im
5 allgemeinen im Bereich bis 70 Gew.-%, bevorzugt im Bereich bis 80 Gew.-% und insbesondere im Bereich bis 90 Gew.-%.

- Unter bekannte Flammenschutzmittel fallen zum Beispiel die in der Einleitung als Stand der Technik beschriebenen Systeme sowie
10 Mischungen derselben, darüber hinaus auch die in der deutschen Patentanmeldung 196 326 75.3 offenbarten Phosphorverbindungen. Des weiteren kommen anorganische Flammenschutzmittel auf der Basis von Hydroxiden oder Carbonaten, insbesondere des Magnesiums, anorganische und organische Borverbindungen, wie Borsäure, Natrium-
15 borat, Boroxid, Natriumtetraphenylborat und Tribenzylborat sowie stickstoffhaltige Flammenschutzmittel, wie Melamincyanurat und Ammoniumpolyphosphat sowie Melaminphosphat in Frage. Grundsätzlich sind die beschriebenen Iminophosphorane auch im Gemisch mit halogenhaltigen Flammschutz- oder Antitropfmitteln in den
20 beschriebenen Kunststoffformmassen einsetzbar. So kann z. B. Teflon, dessen Wirkung als Antitropfmittel u.a. aus der US-Patentschrift 4,107,232 bekannt ist, neben Iminophosphoranen verwendet werden.
- 25 Für die Herstellung von Iminophosphoranen kann auf eine Vielzahl etablierter Synthesemöglichkeiten zurückgegriffen werden. Neben der Staudinger-Methode - der Reaktion von Triphenylphosphin mit einem Azid (Y.G. Gololobov et al., Tetrahedron 1981, 37, S. 437) - werden Iminophosphorane ausgehend von Aminen (T.W. Rave et al.,
30 J.Org.Chem. 1966, 31, S. 2894), Amiden (unter Verwendung von Diethylazodicarboxylat zur Aktivierung und Kopplung mit Triphenylphosphin; s. S. Bittner, J.Org.Chem. 1985, 50 S. 1712) und Isoxazolen (z.B. bei T.L. Lemke et al., J. Heterocycl. Chem. 1983, 20, S. 899) synthetisiert. Für α -Aminoheteroaromaten ist
35 die direkte Kopplung mit Triphenylphosphin möglich, wenn man zur Aktivierung beispielsweise Tetrachlormethan (J. Bödeker, P. Köckritz, J. prakt. Chem. 1978, 320, 1043-1046) oder Hexachlorethan (T. Okawa, S. Eguchi, Synlett 1994, 555-556) einsetzt. Unter Verwendung von Phosphordihalogeniden, wie Triphenylphos-
40 phindibromid oder Triphenylphosphindichlorid, können, ggf. in Gegenwart von Hilfsbasen, ebenfalls Iminophosphorane hergestellt werden (vgl. Molina et al. Heterocycles 1994, 37, 997-1018). Die Synthese von Iminophosphoranen aus primären Aminen unter Ver-
wendung von trisubstituiertem Phosphin sowie Chlor oder Brom
45 ist in DE 167 02 96 beschrieben. Ein weiterer Zugang wurde von Katritzky et al. durch Basenbehandlung von 1-[α -(Phosphor-

anylidenamino)alkyl]benzotriazolen geschaffen (J.Org.Chem. 1994, 59, S. 2740).

Iminophosphorane sind üblicherweise sehr reaktionsfreudig und
5 reagieren deshalb mit den meisten Reaktionspartnern bereits unter
sehr milden Bedingungen, was u.a. auch die Empfindlichkeit gegen
Feuchtigkeit erklärt. Die hier aufgeführten Iminophosphorane
zeichnen sich demgegenüber, mit Ausnahme von Verbindungen der
allgemeinen Formel (III), dadurch aus, daß sie weder gegen Feuch-
10 tigkeit oder wäßrige Medien noch gegen Hitze empfindlich sind.
Vielmehr ist es möglich, die genannten Iminophosphorane unter
relativ großer thermischer Belastung in die polymeren Formmassen
einzuarbeiten.

15 Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen von 0
bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die
Summe der Komponenten A bis E, Zusatzstoffe enthalten.

Unter Zusatzstoffen werden erfindungsgemäß faser- oder teilchen-
20 förmige Füllstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren oder
Antistatika verstanden. Die erfindungsgemäß in Betracht kommenden
Zusatzstoffe sind vorzugsweise halogenfrei.

Die Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren werden im allge-
25 meinen in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, Verstärkungs-
mittel hingegen in der Regel in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%,
jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E.

Besonders bevorzugt als Komponente E) sind Kohlenstoff- oder
30 Glasfasern.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und
sind vorzugsweise mit einer Schlichte, z.B. auf Epoxyharzbasis
und einem Haftvermittler, auf Basis funktionalisierter Silane
35 ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und
20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnitt-
glasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise von 3
bis 6 mm, eingesetzt werden.

40 Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln,
Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl
oder Wollastonit zugesetzt werden.

Außerdem seien Metallflocken, Metallpulver, Metallfasern, metall-
45 beschichtete Füllstoffe (z.B. nickelbeschichtete Glasfasern)
sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen
abschirmen genannt. Insbesondere kommen für letzteren Zweck

16

Aluminiumflocken in Betracht; ferner Abmischen dieser Masse mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichteten C-Fasern.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfropfmischpolymerisate auf Basis von ASA oder ABS oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Antistatika,
- 10 Antioxidantien und insbesondere die Schmiermittel, die für die Weiterverarbeitung der Formmassen, z.B. bei der Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen erforderlich sind. Zu den bevorzugten Schmiermitteln zählen Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, hochmolekulare Mehrkomponentenester und Polyethylenwachse.

- 15 Als Pigmente können beispielsweise Ruße oder Titandioxid eingesetzt werden.

- Bei Verwendung von TiO_2 liegt die mittlere Teilchengröße in der Regel im Bereich von etwa 50 bis 400 nm, insbesondere von etwa
- 20 150 bis 240 nm. Technische Verwendung finden Rutile und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z.B. Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen, beschichtet sind.
- 25 Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt.

- 30 Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 0,1 μm und die Oberflächen im Bereich von etwa 10^2 bis 10^4 m^2/g (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von etwa 10^2 bis 10^3 $\text{ml}/100$ g (ASTM D 2414).

- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.
- 40

- Geeignete organische Lösungsmittel für die Komponenten A bis D und die löslichen Zusätze der Gruppe E sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B.
- 45 Toluol.

17

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

- Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten A, B, C, D und
5 gegebenenfalls E kann nach unterschiedlichsten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen der Komponenten A, B, C, D und gegebenenfalls E bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der
10 Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

- Die Komponente D kann auch z.B. als Pulver oder in Form einer wäßrigen Lösung direkt in die Schmelze der Komponenten A, B, C
15 und gegebenenfalls E eingebracht werden. Im Falle des Einbringens in Form einer wäßrigen Lösung wird das Wasser über eine Entgasungseinheit aus der Mischvorrichtung, bevorzugt einem Extruder, entfernt. Bevorzugt wird die Komponente D in die Schmelze der Komponente C eingebracht.

- 20 Als Mischaggregate für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise auch Taumelmischer oder Rührwerksmischer zu nennen.

- 25 Geeignete Aggregate für die Schmelzcompoundierung sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, beheizte Innenknetter mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Innenknetter, Schneckenknetter mit axial oszillierenden Schnecken. Zweiwellenextruder sowie Mischwalzwerke mit beheizten Walzen.

- 30 Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweiwellenextruder besonders geeignet.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach
35 den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern. Sie können des weiteren zur Herstellung von Folien und Halbzeug im Tiefzieh- und Blasverfahren verwendet werden.

- 40 Die erfindungsgemäßen Formmassen können im wesentlichen halogenfrei erhalten werden. Mit den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen gelingt eine VO-Klassifizierung gemäß der Prüfung nach UL 94. Brennendes Abtropfen tritt nur noch sehr eingeschränkt
45 oder überhaupt nicht mehr auf. Verlängerte Brandzeiten sind ebenfalls nicht zu beobachten. Darüber hinaus beeinträchtigt der Zusatz von Iminophosphoranen nicht die Wärmeformbeständigkeit der

beschriebenen Formmassen. Diese sind somit thermoplastisch verarbeitbar und weisen gute mechanischen Eigenschaften auf. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich zum Herstellen von Formkörpern, Folien oder Fasern.

5

Beispiele

- Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt. Bei den
- 10 mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die
- 15 integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner bestimmten Größen haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der
- 20 Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschuk-
- 25 teilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen
- 30 bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

- Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwerte M_w) wurden jeweils durch Gelpermeationschromatographie gegen eine Polystyrol-Eichkurve bestimmt.
- 35

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A1

40

Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1,3 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid bei 23°C.

45

Komponente B1

Ein feinteiliges Pfropfpolymerisat, hergestellt aus

- 5 β_{11}) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenylacrylat, die
in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes
einer C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat,
0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyro-
phosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten
nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden
innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butyl-
acrylat und 1,6 g Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach
Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde
gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-
15 Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%,
die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu
76 nm ermittelt und die Teilchengrößenverteilung war eng
(Quotient Q = 0,29).
- 20 β_{12}) 150 g des nach β_{11}) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex
wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acryl-
nitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 g Wasser
gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren
0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid
25 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pfropf-
copolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels
Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt,
mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.
Der Pfropfgrad des Pfropfpolymerisats B1 betrug 35 %, die
30 Teilchengröße 91 nm.

Komponente B2

Ein grobteiliges Pfropfpolymerisat, das folgendermaßen herge-
35 stellt wurde:

- β_{21}) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β_{11}) hergestellten
Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g
Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits
40 eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclo-
decenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g
des Natriumsalzes einer C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonsäure in
25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde
2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des
45 vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Fest-
stoffgehalt von 40 %. Die mittlere Teilchengröße

20

(Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

- 5 β_{22}) 150 g des nach β_{21}) hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pfcopolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75:25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfcopolymerisationsgrad des Pfcopolymerisats B2 wurde zu 35 % ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.

Komponente C1

- 20 Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25, hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation. Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug 157 000 g/mol.

25 Komponente D

Beispiel 1

Synthese von N- α -Pyridyl-iminotriphenylphosphoran

- 30 In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 188,6 g (0,72 mol) Triphenylphosphin, 56,4 g (0,6 mol) 2-Aminopyridin, 600 ml Acetonitril und 180 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 45°C Innentemperatur vorgewärmt, bevor mit dem Zutropfen von 92,4 g (0,6 mol) Tetrachlormethan begonnen wurde, wobei die Zugabegeschwindigkeit so geregelt wurde, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch mindestens zwei Stunden nachgerührt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Der sich aus dem eingengten Filtrat ergebende Rückstand wurde in Isopropanol gelöst und das Produkt durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt.
- 40
- 45 Man erhielt insgesamt 167 g des gewünschten Produktes vom Schmelzpunkt 145 - 146°C. MS(CI): 355 ($M^+ + 1$).

21

Beispiel 2

Umsetzung von Triphenylphosphin mit 2,6-Diaminopyridin

- 5 Führt man die Reaktion wie in Beispiel 1 beschrieben durch, verwendete jedoch 32,7 g 2,6-Diaminopyridin an Stelle von 56,4 g 2-Aminopyridin, so erhielt man 146, g des Bisiminophosphorans vom Schmelzpunkt 177 - 178°C.
MS (ESI): 630 ($M^+ + 1$);
10 ^{31}P -NMR (CDCl_3): 6.0 ppm.

Beispiel 3

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Acetoguanamin

- 15 a) Verfuhr man wie nach Beispiel 2, verwendete jedoch 37,5 g Acetoguanamin, so ergaben sich 162 g eines weissen Pulvers.
- b) In einem 250 ml-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer,
20 Rückflußkühler und Innentemperaturmessung wurden 126 g (0,053 mol) 14 %ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) und 3 g (0,024 mol) Acetoguanamin (2,4-Diamino-6-methyl-s-triazin) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 25 min unter Rückfluß gehalten, das beim
25 Erkalten auf Raumtemperatur ausfallende Salz wurde abgesaugt, mit 15 ml Chlorbenzol und 50 ml Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wurde in einem 500 ml-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer, Rückflußkühler und Innentemperaturmessung, in 100 ml Isobutanol und 100 ml
30 Wasser eingetragen. Zu der Suspension wurden 3,8 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlaugelösung (0,048 mol) gegeben. Das in der Isobutanolfraktion vorliegende Zielprodukt wurde durch Entfernen des Isobutanols mittels Wasserdampfdestillation gewonnen. Der anfallende Feststoff wurde abgesaugt, mit 50 ml
35 Wasser nachgewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 13,4 g des gewünschten Produktes.

Schmelzpunkt 239 bis 243°C;

MS (FAB): 646 ($M^+ + 1$);

- 40 ^{13}C -NMR (CDCl_3): 173.8, 171.3, 133.4, 131.6, 130.0, 128.9, 128.2, 25.3 ppm;

^{13}P -NMR (CDCl_3): 17.5 ppm.

Beispiel 4 (Komponente D1)

Umsetzungsprodukt von Triphenylphosphin mit p-Toluolsulfonsäureamid

5

- a) In einem 500 ml-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 65,5 g (0,125) mol Triphenylphosphin, 42,8 g (0,25 mol) p-Toluolsulfonsäureamid und 250 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Kühlung mit einem Trockeneisbad auf -10°C wurde binnen 90 Minuten eine Lösung von 43,4 g (0,25 mol) Azodicarbonsäurediethylester in 50 ml THF zugetropft. Nach einer Nachrührzeit von 1 h bei 0°C und weiteren 4 h bei 20°C wurde durch Absaugen und Einengen im Vakuum aufgearbeitet. Umkristallisation in Ethanol lieferte 81,1 g des farblosen Produktes.
- b) In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer, Rückflußkühler und Innentemperaturmessung wurden 1164 g (0,49 mol) 14 %ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) und 82 g (0,48 mol) p-Toluolsulfonsäureamid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1 h auf Rückflußtemperatur (125 bis 130°C) aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 75°C wurden 500 ml Wasser zugesetzt. Einengen mittels Wasserdampfdestillation führte zum kristallinen Produkt, das nach Filtration, Waschen mit 2500 ml Wasser und Trocknen für 16 h im Vakuum bei 75°C in einer Menge von 205,8 g erhalten wurde. Zur Reinigung wurde der Rückstand bei 35°C mit 350 ml Ethanol ausgerührt, filtriert und portionsweise mit 200 ml Ethanol nachgewaschen. Man erhielt 199,5 g eines kristallinen Produkts.

Schmelzpunkt 190 bis 191°C;

MS (EI): 430 (M⁺);

¹³C-NMR (CDCl₃): 143.6 (s), 140.4 (s), 133.1 (d), 132.8 (d), 128,7 (s), 128.6 (d), 127.3 (s), 125.7 (d), 21.2 (q) ppm;

³¹P-NMR (CDCl₃): 14.8 ppm.

Beispiel 5

40

Herstellung von t-Butyl-iminophosphoran

- a) Zu einer Lösung von Triphenylphosphindichlorid in Chlorbenzol gab man unter exothermer Reaktion eine Mischung von Triethylamin und t-Butylamin (insgesamt zwei Äquivalente an Base bezogen auf eingesetztes Triphenylphosphindichlorid). [Wahlweise können auch zwei Äquivalente an t-Butylamin eingesetzt

23

werden.] Das salzartige Produkt fiel als in Chlorbenzol unlöslicher Rückstand an und wurde durch Filtration isoliert. Mit einer geeigneten starken Base ließ sich aus dem Rückstand das t-Butyl-iminophosphoran freisetzen.

- 5
b) In einem 2 l-Doppelmantelgefäß, versehen mit teflonummantelten Metallrührer, Rückflußkühler, Thermofühler zur Innentemperaturmessung und Tropftrichter wurden 1118,4 g (0,47 mol) 14 %ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) vorgelegt. Hierzu gab man bei einer Innentemperatur von 2 bis 8°C innerhalb von 77 min eine Mischung aus 34,3 g (0,47 ml) t-Butylamin und 47,5 g (0,47 mol) Triethylamin. Es wurde für weitere 10 min nach Zulaufende unter Kühlung gerührt, anschließend wurde die Badtemperatur stufenweise auf 25°C angehoben und für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das salzartige Produkt fiel als in Chlorbenzol unlöslicher Rückstand an und wurde durch Filtration isoliert und mit 200 ml Chlorbenzol sowie portionsweise mit insgesamt 1 l Petrolether nachgewaschen. 231 g (0,46 mol) des trockenen Produktes wurden in einem 2 l-Doppelmantelgefäß, versehen mit Glasrührer, Rückflußkühler, Thermofühler zur Innentemperaturmessung sowie Tropftrichter in 1,1 l Methanol gelöst und innerhalb von 10 min mit 164 g (0,91 mol) einer 30 %igen Natriummethylatlösung in Methanol versetzt. Nach 30 minütigem Rühren wurde die Lösung, gleichfalls unter Rühren, in 5,5 l Wasser (10 l Becherglas) gegeben. Es wurde 10 min nachgerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 142,1 g eines farblosen Pulvers.

30
Schmelzpunkt 145 bis 147°C.

Beispiel 6

35 Synthese von N- α -Pyrazidyl-iminotriphenylphosphoran

- In einem 250 ml-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 33,1 g (0,126 mol) Triphenylphosphin, 10 g (0,105 mol) 2-Aminopyrazin, 40 100 ml Acetonitril und 30 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 45°C Innentemperatur vorgewärmt. Sodann wurde mit dem Zutropfen von 16,2 g (0,105 mol) Tetrachlormethan begonnen. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde 45 noch mindestens zwei Stunden nachgerührt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Der sich aus dem eingengten Filtrat

24

ergebende Rückstand wird in Isopropanol gelöst und das Produkt durch Zugabe von Wasser wurde ausgefällt.

Man erhielt insgesamt 29,1 g des gewünschten Produktes vom
5 Schmelzpunkt 176 - 177°C. MS (CI): 356 ($M^+ + 1$).

Beispiel 7

Synthese von N- α -Pyrimidyl-iminotriphenylphosphoran

10

Verfuhr man wie nach Beispiel 1, verwendete jedoch 57,0 g (0,6 mol) 2-Aminopyrimidin an Stelle von 2-Aminopyridin, so erhielt man 175,7 g der Zielverbindung vom Schmelzpunkt 153 - 155°C.

MS (CI): 356 ($M^+ + 1$);

15 ^{31}P -NMR (CDCl_3): 15,7 ppm.

Beispiel 8

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Benzoguanamin

20

Verfuhr man wie nach Beispiel 2, verwendete jedoch 56,1 g Benzoguanamin, so ergeben sich 150 g eines weissen Pulvers vom Schmelzpunkt 256 - 257°C.

MS (EI): 706 ($M^+ - 1$);

25 ^{31}P -NMR (CDCl_3): 17,2 ppm.

Beispiel 9

Synthese von N-Cyano-iminotriphenylphosphoran

30

In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 331 g (1,26 mol) Triphenylphosphin, 88,2 g (1,05 mol) Cyanguanidin [alternativ läßt sich auch Harnstoff einsetzen], 1 l Acetonitril

35 und 300 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 45°C Innentemperatur vorgewärmt, bevor mit dem Zutropfen von 102 g (1,05 mol) Tetrachlormethan begonnen wurde. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch mindestens zwei
40 Stunden nachgerührt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit wenig Acetonitril nachgewaschen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgerührt, anschließend abgesaugt und in Isopropanol in der Wärme gelöst. Das Produkt fiel bei Zugabe von Wasser wieder aus. Man erhielt 119 g
45 des Produktes vom Schmelzpunkt 195 - 196°C.

25

MS (FAB): 303 ($M^+ + 1$);
 ^{13}C -NMR (CDCl_3): 133.4, 132.5, 132.4, 129.3, 129.1, 127.3, 126.2,
118.7 ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 25.1 ppm;
Analyse für $\text{C}_{19}\text{-H}_{15}\text{N}_2\text{P}$: ber. C 75.49, H 5.00, N 9.27; gef. C 75.2,
5 H 5.1, N 9.3.

Beispiel 10

Herstellung des Bis-iminophosphorans aus 1,8-Diaminomenthan

10

Man verfuhr analog Beispiel 5 unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase. Der aus Chlorbenzol isolierte Rückstand wurde mit einer starken Base behandelt.

15 Schmelzpunkt 200 - 205°C

Komponente D2

Polytetrafluorethylen (Teflon-Dispersion 30N der Firma DuPont).

20

Komponente E1

Hochmolekularer Mehrkomponentenester auf Fettsäurebasis mit einer Viskosität von 110 bis 150 mPa.s bei 80°C (Loxiol® G 70S der Firma
25 Henkel).

Herstellung der Formmassen

Die jeweiligen Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder
30 (ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer) bei 250°C gemischt, als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert. Das getrocknete Granulat wurde bei 250°C zu Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern sowie Flachstäben für die UL-94-Prüfung verarbeitet.

35 Die Schädigungsarbeit "W" wurde nach DIN 53 443 bestimmt. Hierzu wurden Rundscheiben mit einer Geschwindigkeit von 4,6 m/s durchstoßen. Aus dem Kraft-Weg-Diagramm wurde die Schädigungsarbeit bestimmt. Angegeben ist der Mittelwert aus 5 Einzelmessungen.

40 Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat B-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat B-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an Normkleinstäben ermittelt.

45

26

Die Einteilung in die entsprechenden Brandklassen erfolgte gemäß UL-94 nach folgenden Kriterien:

5	Brandklasse	Brennzeit [s]	Gesamtbrennzeit [s]	Brennendes Abtropfen
	V-0	≤ 10	≤ 50	nein
	V-1	≤ 30	≤ 250	nein
10	V-2	≤ 30	≤ 250	ja, mit Entzünden der Watte
	V--	keine Zuordnung zu den obigen Klassen möglich		

- Für die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brandklasse VO haben im einzelnen die folgenden Kriterien erfüllt
- 15 zu sein: Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 * 12,7 * 1,6 mm dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammung von 10 sec Dauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 sec nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer als 50 sec sein. Es darf
- 20 kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abbrennen oder Nachglühen von länger als 30 sec erfolgen. Die Einstufung V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 sec sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 sec ist. Das Nachglühen darf nicht
- 25 länger als 250 sec dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien der V1-Einstufung zu brennendem Abtropfen kommt.
- 30 Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

35

40

45

Tabelle 1

	Formmasse Nr.	1
5	Komponente [Gew.-%]	
	A1	65,0
	B1	4,0
	B2	4,0
10	C1	14,2
	D1	12,0
	D2	0,5
	E1	0,3
15	Eigenschaften	
	W [Nm]	55
	Vicat [°C]	121
	UL-94	V-O

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend

5

A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Polyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacrylats oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate,

10

B) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

15

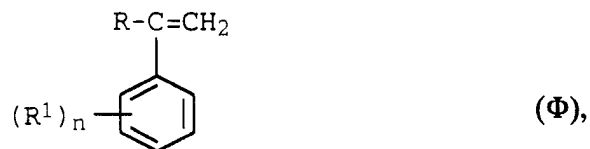
b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und

b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

20

b₂₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ

25



30

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und

35

b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,

40

C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisates aus

c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und

45

29

- c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,
- 5 D) 1 bis 50 Gew.-% Flammenschutzmittel, enthaltend Iminophosphorane, sowie
- E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.
- 10 2. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die
- Komponente A) in einer Menge von 3 bis 92,9 Gew.-%,
 Komponente B) in einer Menge von 2 bis 91,9 Gew.-%,
 15 Komponente C) in einer Menge von 1 bis 90,9 Gew.-%,
 Komponente D) in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% sowie
 Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 45 Gew.-%
 enthalten.
- 20 3. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein oder mehrere Polycarbonate eingesetzt werden.
- 25 4. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Iminophosphorane gemäß D) Verbindungen der Formel X-Z (I) oder der Formel $Y-(Z)_n$ (II) oder Verbindungen der Formel X-Z (I) und $Y-(Z)_n$ (II) eingesetzt werden, worin
- 30 X Wasserstoff; ein geradkettiger oder verzweigter C₁- bis C₂₀-Alkylrest; Aryl, bevorzugt nicht substituierte oder aromatisch-aliphatisch substituierte C₆- bis C₂₀-Aryle; Heteroaryl; eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäuregruppe; eine Cyangruppe; Trialkylsilyl; eine P(O)R₂- oder P(S)R₂-Gruppe oder eine Aminogruppe bedeutet,
- 35 Y einen n-wertigen organischen Rest, der C₁- bis C₁₀₀-, bevorzugt C₂- bis C₂₀- geradkettige oder verzweigte Alkyleneinheiten, Dendrimere, aliphatische Carbocyclen, wobei die Ringe aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen, umfaßt, wobei die offenkettigen und cyclischen Alkyleneinheiten im Alkylteil einmal oder mehrmals, in beliebiger Kombination, mit Stickstoff-, C(O)-R-, Ether-,
- 40 Thioether-, SO₂-Resten, aliphatischen -, aromatischen Heterocyclen oder einer Cyan- oder Isocyanatgruppe substituiert sein können; Aryl; Heteroaryl, bevorzugt
- 45

30

5 Heteroaromaten mit 2,6-Disubstitution; eine aromatische Mono- oder Polysulfonsäuregruppe; Amidderivate der Phosphorig-, Phosphor- oder Thiophosphorsäure; Amidderivate der Monoalkyl- und Monoarylphosphonsäure, der Monoalkyl- und Monoarylthiophosphonsäure sowie gemischt-substituierte Verbindungen darstellt;

10 Z einen Rest der Formel $R^1R^2R^3P=N-$ darstellt, wobei R^1 , R^2 und R^3 , unabhängig voneinander, C_1 - bis C_{20} -Alkyl; C_6 - bis C_{20} -Aryl; alkylsubstituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt und

n ganze Zahlen im Bereich von 2 bis 1000, bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 bezeichnet.

15

5. Verwendung der flammwidrigen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

20 6. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den flammwidrigen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 97/06421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/5399 C08L101/00

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)

IPC 6 C08K

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 70 296 A (BASF) 28 January 1971 cited in the application see page 4, paragraph 2 see page 7, paragraph 3 -----	1,4
A	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28 August 1996 see page 4, line 19 - line 48 see claims 1,5,7 -----	1-3

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

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

24 April 1998

Date of mailing of the international search report

07/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 97/06421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1670296 A	28-01-71	NONE	
EP 728811 A	28-08-96	JP 9053009 A	25-02-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International s Aktenzeichen

PCT/EP 97/06421

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/5399 C08L101/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 16 70 296 A (BASF) 28. Januar 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Absatz 2 siehe Seite 7, Absatz 3 ---	1,4
A	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28. August 1996 siehe Seite 4, Zeile 19 - Zeile 48 siehe Ansprüche 1,5,7 -----	1-3



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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06421

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1670296 A	28-01-71	KEINE	
EP 728811 A	28-08-96	JP 9053009 A	25-02-97