

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **78100146.6**

51 Int. Cl.²: **C 08 L 55/02, C 08 L 51/04,**
C 08 L 25/12

22 Anmeldetag: **13.06.78**

30 Priorität: **18.06.77 DE 2727483**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Gausepohl, Hermann, Dr.,**
Neuweg 10,
D-6704 Mutterstadt (DE)

72 Erfinder: **Naarmann, Herbert, Dr.,**
Haardtblick 15,
D-6719 Wattenheim (DE)

72 Erfinder: **Penzien, Klaus, Dr.,**
Bensheimer Ring 18,
D-6710 Frankenthal (DE)

72 Erfinder: **Stephan, Rudolf, Dr.,**
An der Froschlache 3,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

54 **Selbstverlöschende thermoplastische Formmassen.**

57 Selbstverlöschende thermoplastische Formmassen auf Basis von mit Kautschuk schlagzäh modifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, die halogenierte Styrol-Oligomere als wirksames Flammenschutzmittel enthalten.

Das wirksame Flammenschutzmittel ist genügend thermostabil, stört die Verarbeitbarkeit auf konventionellen Maschinen nicht, neigt nicht zur Korrosion und zur Belagsbildung auf diesen Maschinen. Ausserdem wird die Schlagzähigkeit der Polymerisate durch den Zusatz praktisch kaum beeinträchtigt.

Das wirksame Flammenschutzmittel weist in der Regel einen Polymerisationsgrad zwischen 3 und 200 auf; es lässt sich auf übliche Weise in das Polymerisat einarbeiten, das Polymerisat kann gegebenenfalls noch zusätzliche Synergisten und Verarbeitungshilfsmittel, die in üblicher Weise und in üblichen Mengen eingebracht werden, enthalten.

EP 0 000 141 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032648

Selbstverlöschende thermoplastische Formmassen

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf Basis von mit einem Kautschuk schlagzäh modifizierten Styrol-
5 -Acrylnitril-Copolymerisaten, die mit einer organischen Halogenverbindung flammfest ausgerüstet sind.

Kautschukmodifizierte Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat-
-Gemische sind bekannt. Sie werden im allgemeinen hergestellt durch Pfropfmischpolymerisation von Styrol und
10 Acrylnitril in Gegenwart eines Kautschuk sowie gegebenenfalls nachträgliches Abmischen dieses Pfropfproduktes mit einer separat hergestellten Hartkomponente, die aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat besteht. Je nach dem, ob
15 bei der Herstellung dieser Formmassen als Kautschuk ein Butadien-Polymerisat, ein elastomeres Acrylester-Polymerisat oder ein Äthylen-Propylen-Kautschuk eingesetzt worden ist, werden diese Formmassen auch als ABS-, ASA- oder AES-Polymerisate bezeichnet. Diese kautschuk-modifizierten
20 Styrol-Acrylnitril-Polymerisate vereinen bekanntermaßen wertvolle mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Zähigkeit, mit guter Beständigkeit gegen Chemikalien. Sofern bei Ihrer Herstellung ein gesättigter Kautschuk eingesetzt worden ist, sind sie darüber hinaus witterungs- und alterungsbeständig. Diese gute Eigenschafts-
25

Vo/ro

7
kombination ermöglicht ihren Einsatz zur Herstellung von
technischen Gehäusen, elektrischen Schaltelementen, Küchen-
geräten, Kraftfahrzeugteilen etc. Für zahlreiche Anwendungen
wird dabei ein nichttropfendes Verlöschen der Formmassen
5 nach kurzzeitiger Beflammung verlangt.

Die Flammfest-Ausrüstung von Styrol-Polymerisaten mit or-
ganischen Halogenverbindungen ist ebenfalls seit langem be-
kannt. Versuche, die Entflammbarkeit von Kautschukmodifi-
zierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten des ABS-, ASA-
- oder AES-Typs durch Zugabe der für Polystyrol üblichen
und bekannten halogenhaltigen Flammschutzmittel zu ver-
ringern, haben bislang nur zu einem geringen Erfolg geführt.
So werden in der DT-PS 1 123 823 bromierte Diphenyle oder
15 Diphenyläther als Flammschutzmittel für Polystyrol be-
schrieben, wobei diese Bromverbindungen vor allem in Kom-
bination mit Antikohlensäure als Synergist Anwendung fin-
den. Aus der DT-Cl 23 58 855 ist der Einsatz von bromier-
ten Oligomeren oder Polymeren des DI-, Tri- oder Tetra-
20 alkylbenzols als Flammschutzmittel für Styrol- oder Ole-
finpolymerisate bekannt. Wendet man diese bekannten Flamm-
schutzmittel für die Flammfestausrüstung von kautschuk-
modifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten an, wie
es beispielsweise in der DT-OS 20 46 795 für die haloge-
nierten Diphenyle und Diphenyläther im Fall der Flammfest-
ausrüstung von ABS-Polymerisaten beschrieben ist, so er-
hält man wohl Formmassen mit genügend kurzen Verlöschzei-
ten. Es stellt sich jedoch heraus, daß bei längerer Lage-
rung derart flammfest ausgerüsteter Formmassen bei Raum-
30 temperatur oder in der Wärme ein weißer Belag auftritt,
der auf Auswanderung (Migration) des Flammschutzmittels
oder bestimmter Anteile des Flammschutzmittels zurückzu-
führen ist. Die schon aus optischen Gründen nicht akzeptab-
len Belagsbildung der Polymerisate verändert nicht nur
35 deren Flammwidrigkeits-Verhalten, sondern hierdurch wer-

den auch die elektrischen Isoliereigenschaften der Polymerisate herabgesetzt.

- Neben der Forderung, daß das Flammenschutzmittel nicht auswandert bzw. "ausschwitzt", betreffen weitere wichtige Forderungen an das Flammenschutzmittel für kautschukmodifizierte Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate die Verarbeitungseigenschaften auf Extrudern oder Spritzgußmaschinen. Hier werden vor allem hinreichende Thermostabilität und ausreichende
- 5 Fließfähigkeit bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280°C gefordert. Die Flammenschutzmittel dürfen dabei weder Korrosionserscheinungen an den Verarbeitungsmaschinen hervorrufen, noch eine Belagsbildung auf den Maschinen bewirken. In der DT-OS 23 28 535 werden schwer brennbare ABS-
- 10 -Polymerisate beschrieben, die als Flammenschutzmittel bestimmte halogenierte bis-Phenoxy- oder -Thiophenyl-alkane enthalten und die obengenannten Forderungen bezüglich Flammwidrigkeitsverhalten, Auswanderungsbeständigkeit und thermischer Stabilität des Flammenschutzmittels sowie guter
- 20 mechanischer Eigenschaften der Formmassen weitgehend erfüllen sollen. Die gemäß der DT-OS 23 28 535 als Flammschutzmittel für die ABS-Polymerisate zum Einsatz kommenden halogenierten bis-Phenoxy- oder -Thiophenyl-alkane müssen jedoch nach relativ aufwendigen Verfahren hergestellt werden. Ferner hat sich gezeigt, daß die in der
- 25 DT-OS 23 28 535 beschriebenen flammfest ausgerüsteten ABS-Polymerisate hinsichtlich ihres Eigenschaftsbildes immer noch nicht völlig zufriedenstellend sind.
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Flammschutzmittel für kautschukmodifizierte Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate aufzuzeigen, welches die angeführten Nachteile nicht aufweist. Das Flammschutzmittel soll in wirtschaftlich einfacher Weise erhalten werden können und insbesondere bereits in möglichst geringen Mengen eine mög-
- 35

Flüchtligste hohe Flammenschutz-Wirkung in den kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten zeigen. Gleichzeitig sollen die damit flammfest ausgerüsteten kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate eine gute Verarbeitbarkeit auf konventionellen Maschinen ausweisen, ohne daß es zu Korrosionserscheinungen und zu Belagsbildungen kommt; es soll keine Migration des Flammenschutzmittels aus dem Fertigteil erfolgen und die mechanischen Eigenschaften der kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, insbesondere deren Schlagzähigkeit, sollen durch den Zusatz des Flammenschutzmittels nicht negativ beeinflusst, zumindest nicht wesentlich beeinträchtigt werden, so daß flammwidrige Fertigteile mit einem hohen mechanischen Niveau erhalten werden können, die in ihrem Eigenschaftsbild den bekannten flammfest ausgerüsteten kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten überlegen sind.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch den Einsatz von halogenierten Styrol-Oligomeren als Flammenschutzmittel für die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demzufolge thermoplastische Formmassen aus

(A) 6 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B), eines Ppropfproduktes, hergestellt durch Ppropfpolymerisation von

1. 10 bis 95 Gewichtsprozent, bezogen auf (A), eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril oder deren Alkylderivaten im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 60 : 40 in Gegenwart von

2. 90 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf (A), eines kautschukartigen Polymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.
- 5 (B) 0 bis 94 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B), eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril oder deren Alkylderivaten im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 60 : 40, wobei der Gehalt des kautschukartigen Polymerisats (A 2) in den Formmassen, bezogen auf die Summe von (A + B), 5 bis 40 Gewichtsprozent betragen soll.
- 10 (C) einer wirksamen Menge einer organischen Halogenverbindung als Flammenschutzmittel sowie
- 15 (D) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen.

Die Formmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß diese als Flammenschutzmittel halogenierte Styrol-Oligomere enthalten.

- 20 Die halogenierten Styrol-Oligomere sind als solche bekannt und können gemäß der DT-OS 25 15 473 insbesondere zur Flammfestausrüstung von Polyestern verwendet werden. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß sich die halogenierten Styrol-Oligomere ebenso hervorragend und unter Vermeidung
- 25 der eingangs beschriebenen Nachteile für die Flammfestausrüstung von kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Polymerisaten verwenden lassen und dabei zu Produkten mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften führen. Dies war keineswegs vorhersehbar oder zu erwarten, da,
- 30 wie beispielsweise aus den DT-OS 20 46 795 und 23 28 535 zu entnehmen ist, halogenhaltige Flammenschutzmittel, die in anderen Kunststoffsystemen Verwendung finden, üblicherweise nicht, zumindest nicht ohne weiteres und mit dem gleichen Erfolg, auch für kautschukmodifizierte Styrol-Acrylnitril-
- 35 -Copolymerisate einzusetzen sind.

Für den Zweck der vorliegenden Erfindung können alle üblichen und bekannten kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate des ABS-, ASA- oder AES-Typs eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um Polymerisate bzw. Polymerisat-Gemische, die durch Pfropfpolymerisation einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril und/oder deren Alkylderivaten in Gegenwart eines Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C , vorzugsweise unter -20°C und insbesondere unter -40°C , sowie gegebenenfalls Abmischen dieser Pfropfprodukte mit separat hergestelltem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril und/oder deren Alkylderivaten erhalten worden sind. Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur des eingesetzten Kautschuks kann dabei nach den bei B. Vollmer, Grundriß der makromolekularen Chemie, Seiten 406 bis 410, Springer-Verlag, Heidelberg (1962), angegebenen Methoden erfolgen.

Als Kautschuk für die Herstellung des Pfropfproduktes (Komponente A) kommen z.B. dienhaltige Polymerisate in Betracht. Hierzu zählen vor allem die Homopolymerisate des Butadiens, Isoprens und 2,3-Dimethylbutadiens. Ebenso können Copolymerisate dieser Diene untereinander oder mit anderen copolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Styrol oder Acrylnitril, eingesetzt werden, wobei der Gehalt dieser anderen copolymerisierbaren Monomeren in den Dienpolymerisaten im allgemeinen 30 Gewichtsprozent nicht übersteigt. Gleichermaßen können als Kautschuke Polymerisate aus 20 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 30 bis 70 Gewichtsprozent, Butadien und 80 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 70 bis 30 Gewichtsprozent, eines Acrylsäurealkylesters mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkoholkomponente, vorzugsweise Acrylsäure-n-butylester, verwendet werden. Auch diese Butadien-Acrylsäureester-Copolymerisate können gegebenenfalls noch bis zu 30 Gewichtsprozent an weiteren copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Isopren,

Styrol, Acrylnitril oder Vinylalkyläther einpolymerisiert
enthalten. Eine weitere Gruppe von Kautschuken, die für die
Herstellung des Pfropfproduktes (Komponente A) in Betracht
kommen, sind die Polyacrylsäurealkylester von Alkoholen mit
5 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Als solche seien
beispielsweise genannt Polyäthylacrylat, Polyäthylhexyl-
acrylat sowie insbesondere Poly-n-butylacrylat. Besonders
günstig ist es, wenn die Polyacrylate durch Einpolymerisa-
tion von 1 bis 5 Gewichtsprozent einer Verbindung mit min-
10 destens zwei, nicht in Konjugation miteinander stehenden
olefinischen Doppelbindungen vernetzt sind. Als weitere
Gruppe von Kautschuken seien die EPDM-Kautschuke genannt,
die durch Terpolymerisation von Äthylen, Propylen und einem
Dien mit zwei nicht konjugierten olefinischen Doppelbin-
15 dungen erhalten werden.

Zur Herstellung des Pfropfproduktes (Komponente A) wird ein
Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril im Gewichts-
verhältnis 90 : 10 bis 60 : 40, vorzugsweise 75 : 25 bis
20 65 : 35, in Gegenwart des Kautschuks polymerisiert, wobei
mindestens ein Teil der Monomeren auf den Kautschuk aufge-
pfropft wird. Dabei können das Styrol und/oder das Acryl-
nitril in dem Monomeren-Gemisch ganz oder teilweise durch
die entsprechenden Alkylderivate dieser Verbindungen, wie
25 α -Methylstyrol und Methacrylnitril, ersetzt sein. Die
Pfropfpolymerisation des Monomeren-Gemisches aus Styrol
und Acrylnitril und/oder deren Alkylderivate in Gegenwart
des Kautschuks kann in üblicher und bekannter Weise in
Lösung, Suspension oder vorzugsweise in wässriger Emulsion,
30 die den vorgebildeten Kautschuk dispergiert enthält, mittels
der üblichen Katalysatoren und in Gegenwart der gebräuch-
lichen Polymerisationshilfsstoffe, wie beispielsweise
Emulgier- oder Suspendiermittel, Molekulargewichtsregler
und Puffersubstanzen, durchgeführt werden. Vorzugsweise
35 werden in den erfindungsgemäßen Formmassen Pfropfprodukte

(Komponente A) eingesetzt, die durch Emulsions-Pfropfpolymerisation erhalten worden sind, wie es beispielsweise in den DT-PSen 1 260 135 und 1 238 207 für die Herstellung von ABS- und ASA-Polymerisaten beschrieben ist.

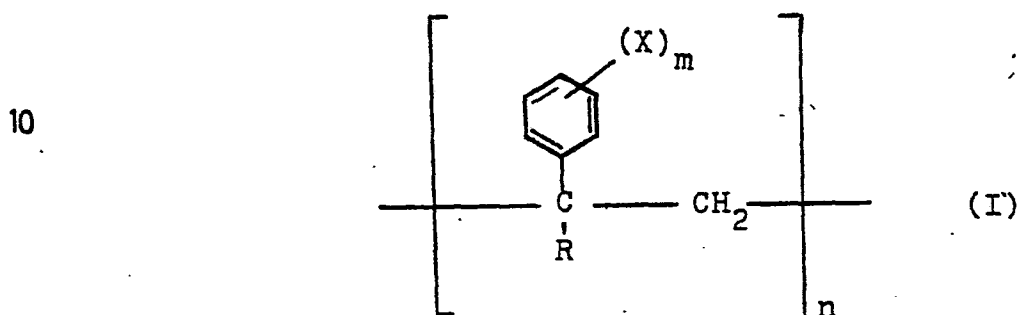
5

- Zur Herstellung des Propfproduktes (Komponente A) werden im allgemeinen 10 bis 95 Gewichtsprozent des Monomeren-Gemisches aus Styrol und Acrylnitril und/oder deren Alkylderivaten in Gegenwart von 90 bis 5 Gewichtsprozent des als
- 10 Pfropfgrundlage dienenden Kautschuks polymerisiert. Je nach Kautschuk-Gehalt des Pfropfproduktes (Komponente A) kann dieses noch mit einem separat hergestellten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (Komponente B) in Mengen bis zu
- 94 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe der Komponenten
- 15 A und B, abgemischt werden, wobei das Styrol und/oder das Acrylnitril in dem Copolymerisat ganz oder teilweise durch die entsprechenden Alkylderivate ersetzt sein kann. Die Komponenten A und B sind dabei so zu wählen, daß der Gehalt des als Pfropfgrundlage dienenden Kautschuks in den
- 20 erfindungsgemäßen Formmassen im Bereich von 5 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe (A + B), liegt. Das freie Copolymerisat (Komponente B) wird in üblicher und bekannter Weise durch Polymerisation eines Monomeren-Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis
- 25 90 : 10 bis 60 : 40, vorzugsweise 75 : 25 bis 65 : 35, in Masse, Lösung, oder wäßriger Dispersion hergestellt, wobei das Styrol und/oder das Acrylnitril ganz oder teilweise durch die Alkylderivate dieser Verbindungen, wie α -Methylstyrol und Methylacrylnitril, ersetzt sein kann.
- 30 Das Abmischen des freien Copolymerisats (Komponente B) mit dem Pfropfprodukt (Komponente A) kann auf bekannte und gebräuchliche Art und Weise erfolgen, wie beispielsweise durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der beiden Komponenten.

35

- Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen als Komponente A 20 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B), eines Pfropfproduktes, welches hergestellt worden ist durch Emulsions-Pfropfmischpolymerisation von 20 bis 50 Gewichts-
- 5 prozent, bezogen auf das Pfropfprodukt A, eines Monomeren-Gemisches aus Styrol und Acrylnitril oder deren Alkylderivaten in Gegenwart von 80 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Pfropfprodukt A, eines ebenfalls durch Emulsions-Polymerisation hergestellten kautschukartigen Polymerisats
- 10 der obenbeschriebenen Art als Pfropfgrundlage, und als Komponente B 80 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B), eines separaten hergestellten Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril und/oder deren Alkylderivate in den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen.
- 15 Erfindungsgemäß werden für die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate aus den Komponenten A und B als Flammenschutz (Komponente C) halogenierte Styrol-Oligomere eingesetzt. Unter Styrol-Oligomeren sollen im Sinne
- 20 dieser Erfindung dabei sowohl die Oligomeren des Styrols selbst als auch der kern- und seitenketten-alkylierten Styrols verstanden werden. Insbesondere kommen die Homo-Oligomeren des Styrols und der kernalkylierten Styrole in Frage. Geeignete kernalkylierte Styrole sind dabei vor
- 25 allem solche, die eine oder mehrere kernständigen C-Atom unverzweigte Alkylgruppen enthalten, beispielsweise Vinyltoluol, Vinyläthylbenzol oder Vinylpropylbenzol. In gleicher Weise wie die Homooligomeren können auch die Co-
- 30 kernalkylierten Styrolen Anwendung finden. Bevorzugt werden jedoch die Homo-Oligomeren des Styrols eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden halogenierten Styrol-Oligomeren handelt es sich im allgemeinen um die chlorierten und/oder bromierten Styrol-Oligomere, wobei die bromierten Styrol-Oligomere wiederum bevorzugt sind. Als besonders vorteilhaft haben sich die kernhalogenierten, thermostabilen Styrol-Oligomere der allgemeinen Formel (I)



15 erwiesen, worin X = Halogen, insbesondere Chlor und/oder Brom, R = Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkylrest wie CH_3 oder C_2H_5 , m = eine Zahl zwischen 1 und 5, vorzugsweise von 2 bis 4, und n = den Polymerisationsgrad der Styrol-Oligomeren be-
20 deuten. Unter den Halogensubstituenten X ist Brom besonders bevorzugt; R ist vorzugsweise Wasserstoff.

Die kernhalogenierten, thermostabilen Styrol-Oligomere der allgemeinen Formel (I) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Polymerisation von
25 geeigneten bromierten Styrolen. Besonders vorteilhaft erhält man sie nach dem in der DT-OS 25 37 385 beschriebenen Verfahren, gemäß dem die beispielsweise durch thermische Oligomerisation von Styrol erhaltenen Styrol-Oligomeren zu-
30 nächst selektiv hydriert und diese selektiv hydrierten Styrol-Oligomeren dann in halogenhaltigen Lösungsmitteln in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren bei Temperaturen unterhalb von 20°C bromiert werden. Nach quantitativer Entfernung des Katalysators sowie des Lösungsmittels
35 erhält man Produkte mit einem Bromgehalt von 40 bis 80 Ge-

Wichtsprozent, die selbst bei Temperaturen von 240 bis 340°C keine Zersetzung zeigen.

Als Flammenschutzmittel (Komponente C) gemäß der vorliegenden
5 Erfindung geeignet sind weiterhin entsprechend hergestellte
Bromierungsprodukte aus nicht-hydrierten Styrol-Oligomeren.
Obgleich ihre thermische Stabilität etwas niedriger liegt
als die der aus den selektiv-hydrierten Styrol-Oligomeren
erhaltenen Produkte, ist sie jedoch für die Verarbeitung
10 der kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisa-
te noch ausreichend hoch. Die Herstellung der erfindungsge-
mäß einzusetzenden bromierten Styrol-Oligomeren kann in
einfacher und eleganter Weise auch im Eintopf-Verfahren di-
rekt aus Styrol und Brom erfolgen, wie es beispielsweise in
15 der Patentanmeldung P 26 51 435.2 beschrieben ist. Hiernach
wird zunächst Styrol in Lösung in Gegenwart von Lewis-Säure-
-Katalysatoren kationisch polymerisiert und der Reaktions-
lösung anschließend, gegebenenfalls nach Zusatz einer wei-
teren Menge an Lewis-Säure-Katalysator, Brom zugegeben.
20 Die zum Zwecke der Erfindung einzusetzenden bromierten Sty-
rol-Oligomeren haben im allgemeinen einen Bromgehalt im Be-
reich von 40 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 50 bis 80
Gewichtsprozent. Es handelt sich hierbei um farblose bis
gelbe Festkörper mit Schmelzpunkten/Erweichungspunkten von
25 etwa 100°C bis 220°C.

Der mittlere Polymerisationsgrad der halogenierten Styrol-
-Oligomeren liegt üblicherweise im Bereich von 3 bis 200.
Formmassen mit einer optimalen Eigenschafts-Kombination be-
züglich Flammwidrigkeits-Verhalten, Migrationsbeständigkeit
30 des Flammschutzmittels, Fließverhalten und Verarbeitbarkeit
der Formmassen sowie der mechanischen Eigenschaften der
hieraus hergestellten Fertigteile werden erhalten, wenn ge-
mäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der
mittlere Polymerisationsgrad der halogenierten Styrol-Oli-
35

gomere im Bereich von 7 bis 50, insbesondere von 7 bis 30, liegt, wobei auch cyclische Oligomere geeignet sind. Molgewichtsverteilung und somit auch Polymerisationsgrad der nicht-halogenierten und halogenierten Styrol-Oligomeren entsprechen sich dabei weitgehend bzw. vollständig.

Es ist günstig, wenn die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln noch einen oder mehrere Flammenschutzmittel-Synergisten enthalten. Als Synergisten für die halogenierten Styrol-Oligomere kommen praktisch alle bekannten in Frage; besonders bevorzugt sind Oxide von Metallen Vb-Gruppe des Periodensystems, insbesondere Antimontrioxid. Besonders wirksam ist Antimontrioxid, das auf geeigneten anorganischen Trägern, wie z.B. feinteiligem Kaolin, kalziniertem Kaolin oder Talkum, niedergeschlagen wurde.

Sofern Antimontrioxid als Flammenschutzmittel-Synergist zugegeben wird, liegt dessen Menge im allgemeinen zwischen 2 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 3 und 6 Gewichtsprozent, bezogen auf die Komponente (A + B).

Die zur Flammfestausrüstung der kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate notwendige Menge an halogenierten Styrol-Oligomeren hängt von deren Halogen-Gehalt ab. Die halogenierten Styrol-Oligomere werden in einer wirksamen Menge verwendet, wobei festgestellt wurde, daß im allgemeinen 5 bis 30 Gewichtsprozent der halogenierten Styrol-Oligomere, bezogen auf die Komponenten (A + B), zur Erzielung einer hinreichenden FlammSchutzwirkung erforderlich ist. Vorzugsweise werden die halogenierten Styrol-Oligomere in Mengen von 10 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die Komponenten (A + B), verwendet. Bemerkenswert ist dabei, daß die bevorzugt eingesetzten bromierten Styrol-Oligomere mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 7 bis 50, vor-

Zugsweise von 7 bis 30, und Bromgehalten von 50 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 55 bis 70 Gewichtsprozent, in verhältnismäßig großen Zusatzmengen eingesetzt werden können, ohne daß das Ausschwitzverhalten, die Korrosionsfestigkeit oder die Schlagzähigkeit der Formmassen beeinträchtigt werden. Werden bromierte Styrol-Oligomere eingesetzt, soll der Bromgehalt der erfindungsgemäßen Formmassen zwischen etwa 2 und etwa 25 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen etwa 4 und etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Komponenten (A + B), liegen.

Die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate (Komponenten A und B) können neben dem Flammenschutzmittel sowie dem Flammenschutzmittel-Synergist noch weitere Zusatzstoffe in üblichen Mengen enthalten, wie z.B. übliche Verarbeitungshilfsmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Vergilbung und thermische Schädigung, Farbpigmente und/oder Füllstoffe, wie Glasfasern oder Glaskugeln.

Die halogenierten Styrol-Oligomere sowie gegebenenfalls der Synergist und die weiteren Zusatzstoffe können in die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate nach irgendeinem geeigneten und bekannten Mischverfahren eingebracht werden. Die Einarbeitung der Stoffe in die kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate kann beispielsweise auf der Walze, im Extruder oder in einem Knetter wie üblich vorzugsweise durch Zugabe zu der Polymerisations-Schmelze erfolgen. Die erfindungsgemäßen Formmassen können beispielsweise durch Spritzgießen, Strangpressen oder Versintern in Formen zu selbstverlöschenden Formkörpern oder Profilen verarbeitet werden. Sie besitzen nicht nur ein sehr gutes Flammwidrigkeits-Verhalten, sondern gleichzeitig eine hohe Migrationsbeständigkeit des Flammschutzmittels. Die Formmassen lassen sich dabei ohne nachteilige Nebener-

Scheinung, wie Korrosion und Belagsbildung, auf konventionelle Maschinen verarbeiten und liefern Fertigteile mit einem hohen mechanischen Eigenschafts-Niveau.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

10 Beispiel

Zur Herstellung der flammwidrigen Formmassen wurde ein ABS-Polymerisat aus

- 15 A) 30 Teilen eines durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfproduktes aus 40 % Styrol und Acrylnitril (70 : 30 und 60 % Polybutadien und
- 20 B) 70 Teilen eines Styrol-Acrylnitril-Copolymerisats verwendet. Als Flammenschutzmittel wurden bromierte Oligomere des Styrols der allgemeinen Formel (I) mit Bromgehalten von 60 bis 70 % und wechselnden Polymerisationsgraden eingesetzt. Als Flammenschutzmittel-Synergist dient Antimontrioxid. Das ABS-Polymerisat wurde mit den
- 25 bromierten Oligomeren des Styrols und dem Antimontrioxid vermischt und die Mischung in einem Extruder bei 180° bis 250°C geschmolzen, ausgepreßt und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde anschließend
- 30 mittels einer Spritzgußmaschine bei Temperaturen von 200 bis 280°C in die für die verschiedenen Tests erforderlichen Probekörper übergeführt.

Das Brandverhalten der Probekörper wurde nach ASTM-D-2863-70 überprüft. Als Maß hierfür ist in der folgenden Tabelle der

35 Sauerstoff-Index (n_2) angegeben. Die Messung des Schmelz-

- Index $MI_{21,6}$ erfolgte nach DIN 53 735. Die vergleichende Beurteilung der Migration des Flammschutzmittels aus den Fertigteilen wurde einmal in einer Tropenkammer bei 40 bis 60°C, 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Versuchsdauer von 24 bis 200 Stunden, und zum anderen in einem Trockenschrank bei 60°C und gleicher Laufzeit vorgenommen. Beurteilt wurde dabei die Belagsbildung der Fertigteile nach Beendigung des Tests.
- 10 Zu Vergleichszwecken wurde das ABS-Polymerisat in gleicher Weise mit Nonabromdiphenyl als Flammschutzmittel ausgerüstet und getestet.
- 15 Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Versuche Nr. 1 bis 6 sind erfindungsgemäß, Versuch Nr. 7 dient dem Vergleichszweck.

20

25

30

35

Tabella

Versuch Nr.	Flammschutzmittel Art	Flammschutzmittel Polymeri- sationsgr. 1)	Br-Gehalt i. ABS (%)	Sb-Gehalt i. ABS (%)	n ₂	Migration a _n (kJ/m ²)	MI _{21,6}
1	BOS ²⁾	190	10,7	5,0	0,25 n. beobachtet	30	4,6
2	BOS	145	11,0	4,2	0,26 n. beobachtet	35	6,0
3	BOS	100	11,0	4,2	0,25 n. beobachtet	40	6,2
4	BOS	48	10,8	4,2	0,26 n. beobachtet	46	6,7
5	BOS	11	11,3	4,2	0,27 n. beobachtet	80	10
6	BOS	7	10,8	5,0	0,26 n. beobachtet	90	11
7	Nonabromdiphenyl		10,9	4,5	0,26 starker Belag	80	10

1) ermittelt durch Dampfdruck-Osmonometrie der unbromierten Oligomeren in Toluol bei 25°C

2) BOS = bromiertes Oligo-Styrol

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen aus

- 5 (A) 6 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B),
eines Pfropfproduktes, hergestellt durch Pfropf-
polymerisation von
- 10 1. 10 bis 95 Gewichtsprozent, bezogen auf (A),
eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril oder
deren Alkylderivaten im Gewichtsverhältnis
90 : 10 bis 60 : 40 in Gegenwart von
- 15 2. 90 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf (A), eines
kautschukartigen Polymerisats mit einer Glasüber-
gangstemperatur unter 0°C,
- 20 (B) 0 bis 94 Gewichtsprozent, bezogen auf (A + B) eines
Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril oder de-
ren Alkylderivaten im Gewichtsverhältnis 90 : 10
bis 60 : 40, wobei der Gehalt des kautschukartigen
Polymerisats (A 2) in den Formmassen, bezogen auf
die Summe von (A + B), 5 bis 40 Gewichtsprozent be-
tragen soll,
- 25 (C) einer wirksamen Menge einer organischen Halogenver-
bindung als Flammenschutzmittel sowie
- 30 (D) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen,
- dadurch gekennzeichnet, daß diese als Flammenschutzmittel
halogenierte Styrol-Oligomere enthalten.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Flammschutzmittel kernhalogenierte, thermostabile Styrol-Oligomere enthalten.
3. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den halogenierten Styrol-Oligomeren um bromierte Styrol-Oligomere handelt.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die bromierten Styrol-Oligomeren einem Bromgehalt von 40 bis 80 Gewichtsprozent besitzen.
5. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die halogenierten Styrol-Oligomere einen mittleren Polymerisationsgrad von 3 bis 200 aufweisen.
6. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die halogenierten Styrol-Oligomeren in der Formmasse in einer Menge von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe von (A + B), enthalten sind.
7. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den halogenierten Styrol-Oligomeren einen Flammschutzmittel-Synergist enthalten.
8. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Flammschutzmittel-Synergist Antimontrioxyd enthalten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 207 941</u> (MONSANTO) * Seite 22, Zeilen 1-21 *	1	C 08 L 55/02 C 08 L 51/04 C 08 L 25/12
A	<u>FR - A - 1 101 025</u> (BASF)	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 L 55/02 C 08 L 51/04 C 08 L 25/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 06-09-1978	Prüfer. GIRARD