

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 57/00



[12] 发明专利说明书

C08L 55/02 C08L 67/02

C08L 69/00 C08F279/02

C08F 6/22

//(C08L69/00,57:00)

(C08L67/02,

57:00)(C08L55/02,57:00)

[21] ZL 专利号 99815855.0

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140580C

[22] 申请日 1999.10.28 [21] 申请号 99815855.0

[30] 优先权

[32] 1998.11.10 [33] DE [31] 19851676.2

[86] 国际申请 PCT/EP99/08182 1999.10.28

[87] 国际公布 WO00/27918 德 2000.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.9

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·措贝尔 D·韦特曼

H·艾歇瑙尔 A·埃特尔

T·埃克尔 B·凯勒

H·B·豪尔特曼 D·罗斯

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 含有少量粗糙颗粒的热塑性树脂

[57] 摘要

本发明涉及含有 $\leq 100\text{ppm}$ 平均颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙颗粒的均聚物和/或共聚物, 涉及包含所述均聚物和/或共聚物的热塑性模塑材料, 涉及均聚物和/或共聚物及模塑材料在生产模塑元件方面的应用并涉及模塑元件本身。

ISSN 1008-4274

1. 一种或多种烯属不饱和单体的均聚和/或共聚物, 所述单体选自下列一组物质中的至少一种: 单或多不饱和烯烃、乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上被取代的苯乙烯、乙烯基氰化物、马来酸酐、N-被取代的马来酰亚胺、氯丁二烯、 C_1 - C_8 -烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 聚合物中含有少于 100 ppm 的平均颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙部分。

2. 根据权利要求 1 的均聚和/或共聚物, 特征在于它们含有 ≤ 50 ppm 的平均颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙部分。

10 3. 根据权利要求 1 或 2 的均聚和/或共聚物, 特征在于它们含有 ≤ 1000 ppm 的平均颗粒直径为 100-200 μm 的粗糙部分。

4. 根据权利要求 1-3 任意一项的均聚和/或共聚物, 特征在于它们含有 ≤ 500 ppm 的平均颗粒直径为 100-200 μm 的粗糙部分。

15 5. 根据权利要求 1-4 任意一项的均聚和/或共聚物, 特征在于它们含有 $\leq 10,000$ ppm 的平均颗粒直径为 50-100 μm 的粗糙部分。

6. 根据权利要求 1-5 任意一项的均聚和/或共聚物, 特征在于它们含有 ≤ 5000 ppm 的平均颗粒直径为 50-100 μm 的粗糙部分。

7. 热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含权利要求 1-6 任意一项的均聚和/或共聚物。

20 8. 根据权利要求 7 的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含来自橡胶的形成树脂的乙烯基聚合物的接枝聚合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含热塑性聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯。

25 10. 根据权利要求 7-9 任意一项的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含聚酯。

11. 根据权利要求 7-10 任意一项的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含阻燃剂。

12. 根据权利要求 7-11 任意一项的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含无机化合物。

30 13. 根据权利要求 7-12 任意一项的热塑性模塑组合物, 特征在于它们包含聚烯烃。

14. 权利要求 1-6 任意一项的均聚和/或共聚物在制备模塑组合

物方面的应用。

15. 权利要求 7-13 任意一项的模塑组合物在生产模塑体方面的应用。

16. 由权利要求 7-13 任意一项的模塑组合物获得的模塑体。

含有少量粗糙颗粒的热塑性树脂

5 本发明涉及均聚和/或共聚物并涉及具有改进机械性能的热塑性模塑组合物及其应用。

热塑性模塑组合物，特别是含有一种或多种烯属不饱和单体的均聚和/或共聚物、聚碳酸酯和聚酯者从大量出版物中可知。当使用 ABS 聚合物时情况尤其如此。仅通过举例的方式参考下列文件：DE-A-196 16 968, WO 97/40 092, EP-A-728 811, EP-A-315 868 (= US-A-4 10 937 285), EP-A-0 174 493 (US-A-4 983 658), US-A-5 030 675, JA-59 202 240, EP-A-0 363 608 (= US-A-5 204 394), EP-A-0 767 204, EP-A-0 611 798, WO 96/27 600, EP-A-0 754 531。

从现有技术中已知为了除去杂质或粗糙部分要过滤聚合物胶乳。例如，Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, 第 348 15 - 356 页 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) 和 DE - A - 4, 126, 483 和 US-A-4, 747, 959 描述了过滤橡胶胶乳。从该现有技术并不知道与机械性能的联系。

颗粒直径为 0.20-0.35 μm 的热塑性模塑组合物由 EP-A-0 704 488 可知。在该现有技术中未发现撕裂伸长率、热稳定性、天然色调 20 和缺口冲击强度的联系。

因此，本发明的目的是提供以改进的机械性能，特别是在撕裂伸长率、热稳定性、天然色调和缺口冲击强度方面及以特别是一致的产品质量而闻名的均聚和/或共聚物。

该目的是通过选自单或多不饱和烯烃的一种或多种烯属不饱和 25 单体 (“乙烯基单体”) 的均聚和/或共聚物实现的，所述烯烃为例如乙烯、丙烯、氯丁二烯、1,3-丁二烯、异丙烯 (isopropene)、乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上被取代的苯乙烯、乙烯基氯化物如丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N-被取代的马来酰亚胺、 C_1 - C_8 -烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲 30 酯，聚合物中含有 ≤ 100 ppm 的平均颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙部分。特别优选粗糙部分的量 ≤ 50 ppm，尤其是 ≤ 10 ppm。

平均颗粒直径为 100-200 μm 的均聚和/或共聚物的粗糙部分优

选小于 1000 ppm. 特别优选粗糙部分的量 \leq 500 ppm, 特别是 \leq 100 ppm. 该部分 \leq 50 ppm 是非常特别优选的.

在平均颗粒直径为 50-100 μm 的情况下, 均聚和/或共聚合物的粗糙部分优选 \leq 10,000 ppm. 在这些平均颗粒直径的情况下, 粗糙部分 \leq 5000 ppm, 特别是 \leq 1000 ppm, 是特别优选的. 粗糙部分 \leq 500 ppm 是非常特别优选的.

所用均聚和/或共聚合物的平均颗粒直径优选为 0.04-1 μm , 优选 0.1-0.6 μm .

平均颗粒直径 d_{50} (也称作粒度) 为在其之上和之下各存在 50 wt. % 颗粒的直径. 它可以通过超离心测量方法 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250(1972), 782-796) 测定.

根据本发明, 使用上述烯属不饱和单体的均聚物或共聚物. 各种均聚和/或共聚物的混合物也是适宜的.

特别适宜的有:

- 15 - 不含橡胶的乙烯基聚合物 (A. 1),
- 含有橡胶的乙烯基聚合物, 例如乙烯基单体与橡胶的接枝聚合物 (A. 2),
- 不含橡胶 (A. 1) 和含橡胶 (A. 2) 的乙烯基聚合物的混合物.

20 优选的乙烯基聚合物 A. 1 为一方面苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上被取代的苯乙烯或其混合物 (A. 1.1) 和另一方面丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_8 -烷基酯、马来酸酐、N-被取代的马来酰亚胺或其混合物 (A. 1.2) 的共聚物.

共聚物可优选含有 50-98 wt. % A. 1.1 和 50-2 wt. % A. 1.2.

25 特别优选的共聚物 A. 1 为苯乙烯、丙烯腈和任选地甲基丙烯酸甲酯的共聚物, α -甲基苯乙烯、丙烯腈和任选地甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和任选地甲基丙烯酸甲酯的共聚物.

30 最著名的为苯乙烯-丙烯腈共聚物, 可由自由基聚合, 特别是由乳液、悬浮、溶液或本体聚合制备. 共聚物 A. 1 的分子量 \bar{M}_w (重均, 由光散射或沉降计算) 优选为 15,000-200,000.

其它特别优选的共聚物 A. 1 为苯乙烯和马来酸酐的无规构造共聚物, 可由相应单体通过例如连续的本体或溶液聚合以不完全的转化

率制备。其组成可在很宽范围内变化。优选其含有 5-25 wt. % 的马来酸酐单元。

5 这些聚合物可含有环上被取代的苯乙烯如对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯及其它取代的苯乙烯如 α -甲基苯乙烯来替代苯乙烯。

含橡胶的乙烯基聚合物 A.2 包括例如具有弹性性能的接枝(共)聚合物,基本是由下列单体中的至少两种获得的:氯丁二烯、1,3-丁二烯、异丙烯(isopropene)、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、 C_1 - C_8 -烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。
10 这类聚合物描述于例如“Methoden der Organischen Chemie”(Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 393-406页和 C. B. Bucknall的“Toughened Plastics”, Appl. Science Publishers, London 1977中。一般聚合物 A.2 是部分交联的并且一般凝胶含量超过 20 wt. %, 优选超过 40 wt. %。

15 优选的含橡胶的乙烯基聚合物 A.2 为 A.2.1 与 A.2.2 的接枝聚合物:

A.2.1 5-95 重量份, 优选 30-80 重量份下列单体的混合物:

20 A.2.1.1 50-95 重量份苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环被卤素或甲基取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_8 -烷基酯或这些化合物的混合物, 和

A.2.1.2 5-50 重量份丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_8 -烷基酯、马来酸酐、N上被 C_1 - C_4 -烷基或苯基取代的马来酰亚胺或这些化合物的混合物,

25 A.2.2 5-95 重量份, 优选 20-70 重量份玻璃化转变温度在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 以下的橡胶聚合物。

30 优选的接枝聚合物 A.2 为例如用苯乙烯和/或丙烯腈和/或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝的聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物和丙烯酸酯橡胶; 即 DE-OS 1 694 173 (= US-A-3 564 077)中所述类型的共聚物; 用丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯和/或烷基苯乙烯接枝的聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物、聚异丁烯或聚异戊二烯, 如例如 DE-OS 2 348 377 (= US-A-3 919 353)中所述的。

特别优选的聚合物 A. 2 为 ABS 聚合物, 如例如 DE-OS 2 035 390 (= US-A-3 644 574) 和 DE-OS 2 248 242 (= GB-B 1 409 275) 中所述的。

根据本发明特别优选橡胶含量至少为 50 wt. %、优选至少为 55 wt. % 的接枝橡胶。

特别优选的接枝聚合物 A. 2 是通过接枝聚合 α 和 β 而获得的:

α . 占接枝聚合物 A. 2 10-70 wt. %, 优选 15-50 wt. %, 特别是 20-40 wt. % 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或 10-70 wt. %, 优选 15-50 wt. %, 特别是 20-40 wt. % 的混合物, 该混合物为占混合物 10-50 wt. %, 优选 20-35 wt. % 的丙烯腈、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与占混合物 50-90 wt. %, 优选 65-80 wt. % 的苯乙烯或环被取代的苯乙烯的混合物; 或其混合物(作为接枝贴面 A. 2. 1),

β . 占接枝聚合物 A. 2 30-90 wt. %, 优选 50-85 wt. %, 特别是 60-80 wt. % 的含有占 β 至少 50 wt. % 丁二烯基团的丁二烯聚合物(作为接枝基体 A. 2. 2)。

一般, 接枝基体 β 的凝胶含量至少为 20 wt. % (在甲苯中测量), 而接枝度 G 为 0. 15-0. 55。

丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 α 为丙烯酸或甲基丙烯酸与含有 1-8 个碳原子的一元醇的酯。特别优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯。

除了丁二烯基团, 丁二烯聚合物 β 还可以包含占 β 最多 50 wt. % 的其它烯属不饱和单体, 如苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸或甲基丙烯酸的 C₁-C₄-烷基酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)、乙烯基酯和/或乙烯基醚。聚丁二烯是优选的。

已知在接枝聚合中, 接枝单体是不能完全聚合到接枝基体上的; 但是根据本发明, 接枝聚合物 A. 2 包括在接枝基体存在下通过聚合接枝单体所获得的产物。

其它特别优选的聚合物 A. 2 为 τ 和 δ 的接枝聚合物:

τ . 占 A. 2 20-90 wt. % 的玻璃化转变温度在 -20°C 以下的丙烯酸酯橡胶作为接枝基体 A. 2. 2,

δ . 占 A. 2 10-80 wt. % 的至少一种可聚合的烯属不饱和单体作

为接枝单体 A. 2. 1.

聚合物 A. 2 的丙烯酸酯橡胶优选为丙烯酸烷基酯的聚合物, 任选含有占 τ 最多 40 wt. % 的其它可聚合的烯属不饱和单体。优选的可聚合的丙烯酸酯包括 C_1 - C_{12} -烷基酯, 优选 C_1 - C_8 -烷基酯, 例如甲基、乙
5 基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯; 卤化烷基酯, 优选卤化- C_1 - C_8 -烷基酯, 如丙烯酸氯乙酯、以及这些单体的混合物。

为了交联, 可共聚含有一个以上可聚合双键的单体。交联单体的
10 优选实例为含有 3-8 个碳原子的不饱和一元羧酸与含有 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或含有 2-4 个 OH 基团和 2-20 个碳原子的饱和多元醇的酯, 如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 多不饱和杂环化合物, 如氰尿酸三烯丙基酯和三烯丙基酯; 多官能团乙烯基化合物, 如二和三烯丙基苯; 以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

15 优选的交联单体为甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯和含有至少 3 个烯属不饱和基团的杂环化合物。

特别优选的交联单体为环单体氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、三烯丙基六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。

20 交联单体用量优选占接枝基体 τ 的 0.02-5 wt. %, 特别为 0.05-2 wt. %。

在含有至少 3 个烯属不饱和基团的环交联单体的情况下, 将该量限制为小于接枝基体 τ 的 1 wt. % 是有利的。

25 除丙烯酸酯外, 任选可用于制备接枝基体的优选“其它”可聚合的烯属不饱和单体例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基- C_1 - C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。优选作为接枝基体 τ 的丙烯酸酯橡胶为凝胶含量至少为 60 wt. % 的乳液聚合物。

根据 A. 2. 2 的其它适宜接枝基体为带有接枝活性部位的硅橡胶, 如例如 DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 和 DE-OS 36 31 539 中所述。

30 接枝基体 A. 2. 2 的凝胶含量是在 25°C 于二甲基甲酰胺中测定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

接枝聚合物 A.2 可由已知方法，如本体、悬浮、乳液或本体-悬浮法制备。

根据本发明，均聚和/或共聚物通过过滤获得。过滤在无压力下完成。

5 根据本发明，通过平均网尺寸 $\leq 200 \mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤是优选的。网尺寸 $\leq 150 \mu\text{m}$ 是特别优选的。网尺寸 $\leq 100 \mu\text{m}$ 是最优选的。

还优选平均网尺寸不应小于 $50 \mu\text{m}$ ；因为，如果网尺寸太小，则存在剪切力太大的危险。而且，过滤速度太慢使耗费的时间太长或产量大幅下降。

10 任何已知的材料都可以考虑作为过滤器。这包括例如任何种类金属或织物。

根据本发明由所述过滤方法制备的均聚和/或共聚物以其机械性能的显著改进而闻名。特别是撕裂伸长率、天然色调、热稳定性和缺口冲击强度被改进的程度是未预见到的。而且，它们具有惊人的一致性产品质量。

15 根据本发明，所述均聚和/或共聚物可被其它热塑性聚合物部分替代。其它热塑性聚合物优选选自至少一种选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯，优选聚对苯二甲酸亚烷基酯的热塑性聚合物，及根据上述组分 A.1 的常规(共)聚合物，但不包括根据本发明的粗糙颗粒部分。

20 根据本发明的模塑组合物还可包括其它选自至少一种阻燃剂、防滴淌剂、非常精细的无机化合物及填充-和增强材料的添加剂。

热塑性模塑组合物优选包括：

A. 0.5-60 重量份，优选 1-40 重量份根据本发明的均聚和/或共聚物，

25 B. 40-99 重量份，优选 50-95 重量份聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

30 C. 0-50 重量份，优选 1-30 重量份，特别优选是 2-25 重量份的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上被取代的苯乙烯或其混合物与丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_8 -烷基酯、马来酸酐、N-被取代的马来酰亚胺或其混合物的共聚物，

D. 0-45 重量份，优选 0-30 重量份，特别优选是 0-25 重量份聚对苯二甲酸亚烷基酯。

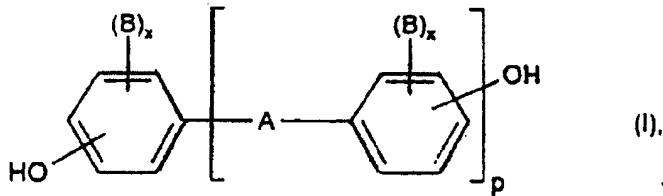
根据本发明的模塑组合物的所有组分的和为 100。

一些组分 A 可被常规 ABS 聚合物替代。

适宜的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯是文献中已知的或可由文献中已知的方法制备(关于芳族聚碳酸酯的制备见例如 Schnell 的“聚碳酸酯的化学与物理”, Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; 关于芳族聚酯碳酸酯的制备见例如 DE-OS 3 077 934)。

芳族聚碳酸酯的制备是通过例如二酚与碳酸卤化物, 优选光气, 和/或与芳香二羧酸二卤化物, 优选苯二甲酸二卤化物的反应, 由相界面法, 任选地使用链终止剂, 例如一元酚, 并任选地使用带有三个或多个官能团的支化剂, 例如三酚或四酚而进行的。

制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式(I)所代表者:



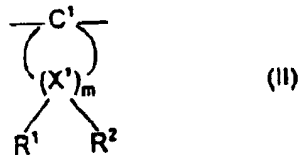
15

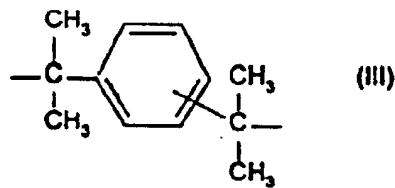
其中

A 代表单键、C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-(1,1-)亚烷基、C₅-C₆-环(1,1-)亚烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂-亚芳基, 其上可进行一步缩合任选含有杂原子的芳环,

20

或者式(II)或(III)的基团:





取代基 B 各自代表 C_1 - C_{12} -烷基、优选甲基、卤素、优选氯和/或溴，

取代基 x 彼此独立地为 0、1 或 2，

p 代表 0 或 1，并且

- 5 对于每个 X^1 可单独选择 R^1 和 R^2 并且它们彼此独立地为氢或 C_1 - C_6 -烷基，优选氢、甲基或乙基，

X^1 代表碳，并且

m 代表 4-7 的整数，优选 4 或 5，条件是，至少一个原子 X^1 、 R^1 和 R^2 同时为烷基。

- 10 优选的二酚为氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、二(羟基苯基)- C_1 - C_5 -烷烃、二(羟基苯基)- C_5 - C_6 -环烷烃、二(羟基苯基)醚、二(羟基苯基)亚砷、二(羟基苯基)酮、二(羟基苯基)砷和 α , α -二(羟基苯基)二异丙基苯及其环上被溴化或氯化的衍生物。

- 15 特别优选的二酚为 4, 4'-二羟基联苯、双酚 A、2, 4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷、1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、4, 4'-二羟基二苯基硫醚、4, 4'-二羟基二苯基砷及其二和四溴化或氯化衍生物，如 2, 2-二(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。

- 20 特别优选 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

二酚可单独使用或以任何所需的混合物形式使用。

二酚是文献中已知的或可由文献中已知的方法获得。

- 25 制备热塑性芳族聚碳酸酯的适宜链终止剂为例如苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2, 4, 6-三溴苯酚，以及长链烷基酚，如根据 DE-OS 2 842 005 的 4-(1, 3-四甲基丁基)酚或烷基取代基中总共含有 8-20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚，如 3, 5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚和 2-(3, 5-二甲基庚基)苯酚及 4-(3, 5-二甲基庚基)苯酚。所用链终止剂的量一般占具体情况中

所用二酚摩尔数和的 0.5-10 mol. %.

热塑性芳族聚碳酸酯的平均重均分子量(\bar{M}_w , 通过例如超离心或散射光测量法测定)为 10,000-200,000, 优选 20,000-80,000.

热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知方式, 优选通过引入占所用二酚
5 总和 0.05-2 mol. % 的带有三个或多于三个官能团的化合物, 例如带有三个或多于三个酚基团的化合物而被支化.

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯均是适宜的. 为了制备根据本发明的共聚碳酸酯, 还可使用 1-25 wt. %, 优选 2.5-25 wt. % (以所用二酚
10 的量为基准)的含有羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷. 它们是已知的(见例如 US 专利 3 419 634)或可由文献中已知的方法制备. 含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备方法描述于例如 DE-OS 3 334 782 中.

除了双酚 A 的均聚碳酸酯外, 优选的聚碳酸酯为含有占二酚摩尔
15 总量最多 15 mol. % 的所述优选或特别优选的二酚以外的二酚、特别是 2,2-二(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷的共聚碳酸酯.

制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选间苯二甲酸、对
苯二甲酸、二苯基醚-4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酰氯化物.

比例为 1:20-20:1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰氯化物的
混合物是特别优选的.

20 在制备聚酯碳酸酯时, 另外一起使用碳酸卤化物、优选光气作为双官能团酸衍生物.

作为制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂, 除了已经提到的单酚, 还
可以考虑其氯碳酸酯和芳族一元羧酸的酰氯(其任选可被 C_1 - C_{22} -烷基
基团或被卤原子取代)以及脂族 C_2 - C_{22} -单酰氯.

25 每种情况下链终止剂的用量为 0.1-10 mol. %, 在酚链终止剂的情况下以二酚的摩尔数为基准, 而在一元酰氯链终止剂的情况下以二酰氯的摩尔数为基准.

芳族聚酯碳酸酯还可包括结合入其中的芳族羟基羧酸.

芳族聚酯碳酸酯可以为线型或以已知方式支化的(就此同样见
30 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934).

可以用作支化剂的为例如用量为 0.01-1.0 mol. % (占所用二酰
氯)的带有三个或多于三个官能团的酰氯, 如均苯三酰氯、氰尿三酰

氯、3,3'-、4,4'-二苯酮四甲酰氯、1,4,5,8-萘四甲酰氯或均苯四酰氯；或用量占所用二酚 0.01-1.0 mol. % 的带有三个或多于三个官能团的酚，如同苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-2-庚烯、4,4-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷、三-(4-羟基苯基)苯甲烷、2,2-二[4,4-二(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-二(4-羟基苯基异丙基)-酚、四-(4-羟基苯基)-甲烷、2,6-二(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟基苯基异丙基]-苯氧基)-甲烷、1,4-二[4,4'-二羟基三苯基]-甲基]苯。酚支化剂可以在开始时与二酚一起使用，酰氯支化剂可以与酰二氯一起引入。

热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可随要求变化。碳酸酯基团含量优选占酯基团和碳酸酯基团总和的最多 100 mol. %，特别是最多 80 mol. %，更特别为最多 50 mol. %。芳族聚酯碳酸酯中包含的酯和碳酸酯均可以以嵌段或无规分布的方式存在于缩聚产物中。

芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度(η_{rel})为 1.18-1.4，优选为 1.22-1.3 (是以 0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 ml 二氯甲烷溶液中于 25°C 测定的)。

热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独使用或以任何所需的彼此混合物使用。

聚碳酸酯还可被聚酯部分地替代。

优选的聚酯为聚对苯二甲酸亚烷基酯。它们是芳族二羧酸(或其反应性衍生物，例如二甲酯或酸酐)与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物及这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以由对苯二甲酸(或其反应性衍生物)与含有 2-10 个碳原子的脂族和环脂族二醇通过已知方法(Kunststoff-Handbuch, VIII 卷, 695 页及其后各页, Carl Hanser Verlag, Munich 1973)制备。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯包含占二羧酸组分 80-100 mol. %，优选 90-100 mol. % 的对苯二甲酸基团和占二醇组分 80-100 mol. %，优选 90-100 mol. % 的乙二醇和/或 1,4-丁二醇基团。除了对苯

二甲酸基团外, 它们还包含 0-20 mol. % 含有 8-14 个碳原子的其它芳族二羧酸或含有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸基团, 如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸或环己烷二乙酸的基团。除了乙二醇和/或 1,4-丁二醇基团外, 它们还可包含 0-20 mol. % 含有 3-12 个碳原子的其它脂族二醇或含有 6-12 个碳原子的环脂族二醇基团, 例如 1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-1,3-和-1,6-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羟基乙氧基苯基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(3- β -羟基乙氧基苯基)丙烷和 2,2-二(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932)。

聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过引入较少量的三或四元醇或三或四元羧酸如 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744 所述的而被支化。优选的支化剂实例为均苯三酸、均苯四酸、三羟甲基乙烷和-丙烷及季戊四醇。建议使用不超过基于酸组分 1 mol. % 的支化剂。

特别优选只由对苯二甲酸(或其反应性衍生物, 例如其二烷基酯)与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯及其混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯还有由至少两种上述二醇制备的共聚酯; 特别优选的共聚酯为聚对苯二甲酸(乙二醇/1,4-丁二醇)酯。所述各二醇基团可以嵌段或无规分布的方式存在于共聚酯中。

聚对苯二甲酸亚烷基酯的特性粘数一般为 0.4-1.4 dl/g, 优选为 0.5-1.3 dl/g, 特别为 0.6-1.2 dl/g, 每种情况下皆于 25°C 在苯酚/邻二氯苯(重量比 1:1)中测定。

根据本发明的热塑性模塑组合物还可包含阻燃剂。含卤和无卤化合物皆适于此目的。阻燃剂一般以占组分 A-D 总和 0.1-35 重量份, 优选 0.5-30 重量份的量加入。

适宜的卤化物为在制备和加工本发明模塑组合物时稳定的、因此不释放腐蚀性气体并因此不损害其效力的有机氯和/或溴化物。

含卤化合物为例如:

1. 氯化物和溴化联苯, 如八氯联苯、十氯联苯、八溴联苯、十溴联苯。

2. 氯化和溴化二苯醚，如八和十氯二苯醚及八和十溴二苯醚。

3. 氯化 and 溴化邻苯二甲酸酐及其衍生物，如邻苯二甲酰亚胺和双邻苯二甲酰亚胺，例如四氯和四溴邻苯二甲酸酐、四氯和四溴邻苯二甲酰亚胺、N, N'-亚乙基-双四氯-和 N, N'-亚乙基-双四溴邻苯二甲酰亚胺、N-甲基四氯-和 N-甲基四溴邻苯二甲酰亚胺。

4. 氯化 and 溴化双酚，如 2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟基苯基)丙烷和 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。

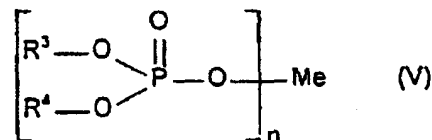
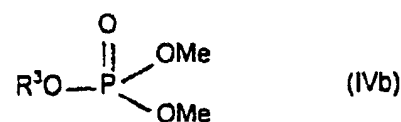
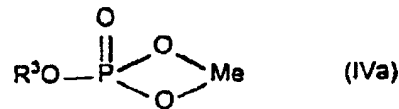
5. 平均缩聚度为 2-20 的 2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟基苯基)丙烷低聚碳酸酯和 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷低聚碳酸酯。

10 溴化物比氯化物更优选，并且无卤化合物比这些更优选。

任何通常用于此目的的磷化物，特别是氧化磷和含磷的酸的衍生物及含磷的酸和酸衍生物的盐优选适于用作阻燃剂。

15 含磷的酸衍生物(例如酯)及其盐是优选的，其中含磷的酸包括磷酸、磷酸、次磷酸、亚磷酸，每种情况皆包括其脱水形式，盐优选为这些酸的碱金属、碱土金属和铵盐，并且其衍生物(例如部分酯化的酸)也包括在内。

例如式 (IVa) 和 (IVb) 的磷酸单酯的金属化合物或根据式 (V) 的磷酸二酯的金属化合物适于用作磷化物：



20

其中

R^3 和 R^4 彼此独立地为任选地卤化的 C_1 - C_{24} -烷基； C_5 - C_6 -环烷基、

C₆-C₂₀-芳基或 C₇-C₁₂-芳烷基，其中每一个任选地被卤素和/或 C₁-C₁₀-烷基取代；或者在式(V)的情况中，R³和 R⁴共同形成烷基链，

Me 代表选自周期表 1 和 3 主族及 VIII、IB 和 IIB 副族的金属，并且

5 n 由金属离子的价态决定。

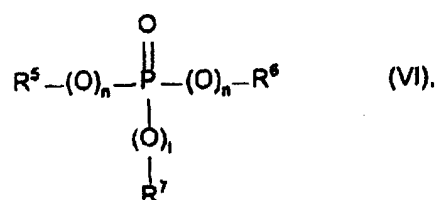
R³和 R⁴彼此独立地优选为任选卤化(优选被氯和/或溴化)的 C₁-C₁₅-、特别是 C₁-C₁₀-烷基；环戊基、环己基、苯基、萘基、苯基-C₁-C₄-烷基(如苄基)，其中每一个任选可被卤素(优选氯和/或溴)和/或 C₁-C₆-烷基，特别是 C₁-C₄-烷基，更特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基取代。

2 和 3 主族及 II 副族的金属优选作为金属 Me。

Me 特别优选 Mg, Ca, Ba, B, Al 或 Zn。

关于制备本发明磷酸酯金属化合物的方法，文献中存在已知的适宜方法，例如从磷酸三酯开始的酯交换法，或从磷酰氯开始的酰卤法
15 (EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, No. 1, 24-31 页)。

同样适宜作为阻燃剂的为式(VI)的磷化物



其中

R⁵, R⁶和 R⁷彼此独立地为任选卤化的 C₁-C₈-烷基或任选卤化和/或烷基化的 C₅-或 C₆-环烷基或任选卤化和/或烷基化和/或芳烷基化的 C₆-C₃₀-芳基，并且

“n”和“l”彼此独立地为 0 或 1。

这些磷化物一般是已知的(见例如 Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 18 卷, 301 页及其后各页, 1979)。芳烷基化
25 磷化物描述于例如 DE-OS 38 24 356 中。

根据(VI)的任选卤化的 C₁-C₈-烷基基团可以是单或多卤化的并且为线型或支化的。烷基基团的实例为氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴

丙基、丁基、甲基或辛基。

根据(VI)的任选卤化和/或烷基化的 C₅-或 C₆-环烷基为任选单至多卤化和/或烷基化的 C₅-或 C₆-环烷基, 即例如环戊基、环己基、3, 3, 5-三甲基环己基及全氯化的环己基。

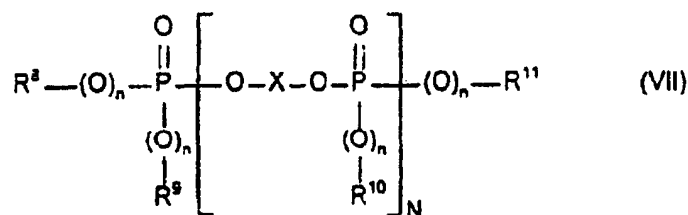
- 5 根据(VI)的任选卤化和/或烷基化和/或芳烷基化的 C₆-C₃₀-芳基基团为任选单或多环、单或多卤化和/或烷基化和/或芳烷基化者, 例如氯苯基、溴苯基、五氯苯基、五溴苯基、苯基、甲苯基、异丙基苯基、苄基取代的苯基和萘基。

- 10 R⁵, R⁶和 R⁷彼此独立地优选为甲基、乙基、丁基、辛基、苯基、甲苯基、枯基或萘基。特别优选 R⁵, R⁶和 R⁷彼此独立地为甲基、乙基、丁基、任选甲基和/或乙基取代的苯基。

- 15 可用于本发明的根据式(VI)的磷化物为例如磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2, 3-二溴丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲苯基酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯基酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、磷酸三(对苄基苯基)酯、三苯基氧化膦、甲基膦酸二甲酯、甲烷膦酸二苯基酯和苯基膦酸二乙酯。

适宜的阻燃剂还有二聚和低聚磷酸酯, 如例如 EP-A-0 363 608 所述。

- 20 根据本发明的模塑组合物可包含根据式(VII)的磷化物作为阻燃剂:



在该式中, R⁸, R⁹, R¹⁰和 R¹¹彼此独立地为 C₁-C₈-烷基; C₅-C₆-环烷基、C₆-C₂₀-芳基或 C₇-C₁₂-芳烷基, 其中每一个可任选被卤化。

- 25 R⁸, R⁹, R¹⁰和 R¹¹彼此独立地优选为 C₁-C₄-烷基、苯基、萘基或苯基-C₁-C₄-烷基。而芳族基团 R⁸, R⁹, R¹⁰和 R¹¹可被卤素和/或烷基基团, 优选氯、溴和/或 C₁-C₄-烷基取代。特别优选的芳基基团为甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基及其相应的溴化和氯化衍生物。

X 在式 (VII) 中代表含有 6-30 个碳原子的单或多环芳族基团。优选衍生自式 (I) 的二酚。特别优选二苯基苯酚、双酚 A、间苯二酚或氢醌或其氯化或溴化衍生物。

式 (VII) 中的 n 可彼此独立地为 0 或 1; n 优选都为 1。

- 5 N 代表 0-30 的值, 优选 0.3-20 的平均值, 特别为 0.5-10, 更特别为 0.5-6。

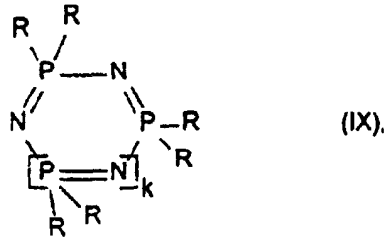
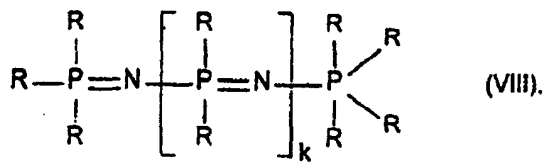
还可以使用占磷化物总量 10-90 wt. %, 优选 12-40 wt. % 的至少一种式 (VI) 的单磷化物和至少一种 EP-A-363 608 所述的低聚磷化物或低聚磷化物的混合物以及 10-90 wt. %, 优选 60-88 wt. % 的根据式 (VII) 的磷化物。

式 (VI) 的单磷化物特别为磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、卤代的芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基氧化膦或三甲苯基氧化膦。

式 (VII) 的单体和低聚磷化物的混合物的平均 N 值为 0.3-20, 优选为 0.5-10, 特别为 0.5-6。

所述磷化物是已知的(见例如 EP-A-363 608, EP-A-640 655)或可以类似方式由已知方法制备(例如 Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 18 卷, 301 页及其后各页, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, 43 页; Beilstein Vol. 6, 177 页)。

可用于本发明的磷化物还包括根据式 (VIII) 的线型膦腈和式 (IX) 的环形膦腈:



其中

取代基 R 在每种情况中是相同或不同的并且代表氨基；C₁-C₆-烷基或 C₁-C₈-烷氧基，其中每个任选被卤化，优选被氟卤化；C₅-C₆-环烷基，C₆-C₂₀-芳基、优选苯基或萘基，C₆-C₂₀-芳氧基、优选苯氧基、萘氧基，或 C₇-C₁₂-芳烷基、优选苯基-C₁-C₄-烷基，其中每个任选被烷基、优选 C₁-C₄-烷基和/或卤素，优选氟、溴取代，

k 代表 0 或 1-15 的数，优选为 1-10 的数。

可以例举的有：

丙氧基膦腈、苯氧基膦腈、甲基苯氧基膦腈、氨基膦腈和氟烷基膦腈。

苯氧基膦腈是优选的。

膦腈可单独使用或以混合物的形式使用。基团 R 可以总是相同的，或者式 (VIII) 和 (IX) 中的两个或多个基团可以是不同的。

膦腈及其制备方法描述于例如 EP-A-728 811、DE-A-1 961 668 和 WO 97/40 092 中。

根据本发明的模塑组合物还可优选包括占总组合物 0.05-5 重量份，特别是 0.1-1 重量份，更特别是 0.1-0.5 重量份的氟化聚烯烃。适宜的氟化聚烯烃具有高分子量和超过 -30℃、一般超过 100℃ 的玻璃化转变温度。其氟含量优选为 65-76 wt. %，特别为 70-76 wt. %。其平均颗粒直径 d₅₀ 一般为 0.05-1000 μm，优选为 0.08-20 μm。一般，氟化聚烯烃 E 的密度为 1.2-2.3 g/cm³。

优选的氟化聚烯烃为聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物。

氟化聚烯烃是已知的(见 Schildknecht 的“乙烯基及相关聚合物”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484-494 页; Wall 的“氟聚合物”, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 13 卷, 1970, 623-654 页; “现代塑料百科全书”, 5 1970-1971, 47 卷, 10A 期, 1970 年 10 月, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 和 774 页; “现代塑料百科全书”, 1975-1976, 1975 年 10 月, 52 卷, 10A 期, McGraw-Hill, Inc., New York, 27、28 和 472 页; 及 US-A 3 671 487, 3 723 373 和 3 838 092)。

它们可由已知方法, 例如通过在水性介质中用形成自由基的催化
10 剂, 例如过二硫酸钠、钾或铵在压力为 7-71 kg/cm²、温度为 0-200
℃, 优选 20-100℃ 时聚合四氟乙烯制备。(进一步的细节见例如 US
专利 2 393 967)。根据其使用的形式, 这些材料的密度可为 1.2-2.3
g/cm³, 并且平均颗粒直径可为 0.05-1000 μm。

优选的氟化聚烯烃为四氟乙烯聚合物。其平均颗粒直径为
15 0.05-20 μm, 优选为 0.08-10 μm, 密度为 1.2-1.9 g/cm² 并且优选
以四氟乙烯聚合物 E 乳液与接枝聚合物 C 乳液的凝聚混合物形式使
用。

可以粉末形式使用的适宜氟化聚烯烃为平均颗粒直径为 100-
1000 μm 且密度为 2.0-2.3 g/cm² 的四氟乙烯聚合物。

20 根据本发明的热塑性模塑组合物还可包括非常精细的无机化合
物。根据本发明的模塑组合物优选包含占总量 0.1-50 重量份, 优选
0.1-10 重量份的非常精细的无机化合物。它们可优选由一种或多种
周期表 1-5 主族或 1-8 副族, 优选 2-5 主族或 4-8 副族, 特别是 3-5
主族或 4-8 副族金属和至少一种选自氧、硫、硼、磷、碳、氮、氢和
25 硅的元素的化合物组成。

优选的化合物为例如氧化物、氢氧化物、含水氧化物、硫酸盐、
亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、
硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或膦酸盐。

30 优选的非常精细的无机化合物为例如 TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO,
Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, 氧化铁, Na₂SO₄, Si, BaSO₄, 氧
化钒, 硼酸锌, 硅酸盐如硅酸铝, 硅酸镁, 一、二、三维硅酸盐, 混
合物和掺杂化合物同样可以使用。而且, 这些微粒可用有机分子进行

表面改性以获得与聚合物更好的相容性。以这种方式可以得到疏水或亲水表面。

平均颗粒直径小于或等于 200 nm, 优选小于或等于 150 nm, 特别为 1-100 nm.

- 5 粒度和颗粒直径总是指平均颗粒直径 d_{50} , 是通过根据 W. Scholtan 等人在 *Kolloid, Z. und Z. Polymere* 250(1972), 782-796 中的超离心测量方法测定的。

无机化合物可以是粉末、糊状物、溶胶、分散体或悬浮体的形式。粉末可由分散体、溶胶或悬浮体通过沉淀得到。

- 10 粉末可通过常规方法, 例如通过直接捏合或挤塑模塑组合物组分和非常精细的无机粉末而被引入到热塑性塑料中。优选方法为制备母料, 例如在阻燃添加剂、其它添加剂、单体、溶剂中, 和本发明模塑组合物的上述组分的分散体与非常精细无机材料的分散体、悬浮体、糊状物或溶胶的共沉淀。

- 15 本发明模塑组合物还可包含常规添加剂, 如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填充和增强材料以及着色剂和颜料。

- 20 填充或增强的模塑组合物可包含占填充或增强模塑组合物最多 60 wt. %, 优选 10-40 wt. % 的填充和/或增强材料。优选的增强材料为玻璃纤维。优选的也具有增强效果的填充材料为玻璃珠、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛、钙硅石。

本发明模塑组合物可通过以已知的方式混合组分并在高温, 优选 200-350°C 于常规设备, 如捏合机、挤塑机或双螺杆挤塑机中熔融复合或熔融挤塑而制备。组分可连续或同时混合。在特殊情况下由低分子量添加剂和硅酸镁铝制备预混物是有利的。

- 25 本发明的热塑性模塑组合物由于其非常好的机械性能而适于生产各种模塑体, 特别是对于抗断裂性有高要求的种类。

- 30 本发明模塑组合物可用于生产各种模塑体。特别是模塑体可由注塑法生产。可生产的模塑体实例为: 各种外壳元件, 例如用于家具, 如榨汁机、咖啡机、搅拌器, 用于办公设备, 如监视器、打印机、复印机, 或用于建筑部门的盖板和用于发动机部门的元件。此外, 它们可用于机电领域, 因为它们具有非常好的电性能。

本发明模塑组合物也可用于例如生产下列模塑体或模塑品:

1. 用于精制履带车内部的元件 (FR)
2. 轮毂盖
3. 包含小变压器的电器设备外壳
4. 散布和传输信息的仪器的外壳
- 5 5. 医用目的的外壳和盖板
6. 按摩设备及其外壳
7. 儿童玩具车
8. 平预制壁板
9. 安全设备外壳
- 10 10. 船尾扰流片
11. 绝热容器
12. 保存或保护小动物的装置
13. 卫浴装置用模塑品
14. 覆盖通风口的格栅
- 15 15. 花园和工具间用模塑品
16. 园艺工具外壳

另一种加工形式为通过深拉预制板或薄膜而生产模塑体。

下面参考实施例更详细地说明本发明：

实施例

20 组分 A

A1(对比)

通过乳液聚合制备的 40 重量份比例为 73:27 的苯乙烯和丙烯腈共聚物与 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶(平均颗粒直径 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$)的接枝共聚物。

- 25 颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙部分占 3800 ppm(通过连续重量定量测定粗糙部分的湿法筛分而测定)

A2(对比)

- 30 通过乳液聚合制备的 40 重量份比例为 73:27 的苯乙烯和丙烯腈共聚物与 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶(平均颗粒直径 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)的接枝共聚物。

颗粒直径为 200-500 μm 的粗糙部分占 4100 ppm(通过连续重量定量测定粗糙部分的湿法筛分而测定)

A3

通过乳液聚合制备的 40 重量份比例为 73:27 的苯乙烯和丙烯腈共聚物与 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶(平均颗粒直径 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$)的本发明接枝共聚物。

- 5 颗粒直径为 200-500 μm 的本发明接枝聚合物的粗糙部分小于 50 ppm(通过连续重量定量测定粗糙部分的湿法筛分而测定)。

A4

10 通过乳液聚合制备的 40 重量份比例为 73:27 的苯乙烯和丙烯腈共聚物与 60 重量份粒状交联聚丁二烯橡胶(平均颗粒直径 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)的本发明接枝共聚物。

颗粒直径为 200-500 μm 的本发明接枝聚合物的粗糙部分小于 50 ppm(通过连续重量定量测定粗糙部分的湿法筛分而测定)。

组分 B

15 基于双酚 A 的线型聚碳酸酯,以 CH_2Cl_2 为溶剂在 25 $^\circ\text{C}$ 浓度为 0.5 g/100 ml 时测定的相对溶液粘度为 1.252。

组分 C

苯乙烯/丙烯腈比例为 72:28 且特性粘数为 0.55 dl/g(在 20 $^\circ\text{C}$ 于二甲基甲酰胺中测定)的苯乙烯/丙烯腈共聚物。

本发明模塑组合物的制备和试验

20 使用 3 升捏合机混合组分 A-C。使用 Arburg 270E 注塑机在 260 $^\circ\text{C}$ 生产模塑体。

缺口冲击强度是根据 ISO 1801 A 方法使用尺寸为 80 x 10 x 4 mm 的棒在室温测定的。

25 撕裂伸长率 DR 是在拉伸弹性模量测量框架内根据 ISO 527 使用 F3 有肩棒测定的。

黄度指数是根据 ASTM D 1925 测定的。

在热稳定性情况中,试样板(60 x 40 x 2 mm)是在模具温度为 80 $^\circ\text{C}$ 且组合物温度为 260-300 $^\circ\text{C}$ 下注塑的。组合物温度是以 10 $^\circ\text{C}$ 步幅达到的;组合物在机筒中的保留时间为 6 分钟。

根据下列标准进行目视评价:

符号	评价
0	未测试
1	i. o., 光滑表面, 无裂缝
2	痕量瓦解, 光滑表面, 小的刚能看到的裂缝
3	最小限度瓦解, 光滑表面, 多至 5 个水泡裂缝
4	轻微瓦解, 光滑表面, 5-10 个水泡裂缝
5	中度瓦解, 断裂的水泡状表面, 约一半仍光滑
6	严重瓦解, 断裂表面, 仍可见光滑表面
7	非常严重瓦解, 泡沫状状况
8	形成泡沫, 从喷嘴中喷出, 不能注塑

表1: 聚碳酸酯-ABS模塑组合物的组成和性能

实施例	1 (对比)	2	3 (对比)	4
组分 重量份				
A1	24.0	-	-	-
A2	-	-	24.0	-
A3	-	24.0	-	-
A4	-	-	-	24.0
B	43.0	43.0	43.0	43.0
C	33.0	33.0	33.0	33.0
性能				
a_k (ISO 1801 A) kJ/m ²	81.1	90.0	72.1	92.8
DR (ISO 527) %	35.5	80.2	15.8	79.5
YI			39.40	38.84
热稳定性 260°C			2	1
热稳定性 270°C			2	2
热稳定性 280°C			3	2
热稳定性 290°C			4	4
热稳定性 300°C			6	5

表2: ABS模塑组合物的组成和性能

实施例	1	2 (对比)	3	4 (对比)
组分 重量份				
A1	-	40	-	-
A2	-	-	-	40
A3	40	-	-	-
A4	-	-	40	
C	60	60	60	60
性能				
a_t (ISO 1801 A) kJ/m ²	19.0	14.6	21.1	19.5
a_t (ISO 1801 A) kJ/m ²	110	79	155	84
DR (ISO 527) %	17.4	8.6	9.6	6.7
YI	37.3	38.4	35.6	38.0