

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805583.7

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325561C

[22] 申请日 2002.2.13 [21] 申请号 02805583.7

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 26 [33] DE [31] 10109224.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/001465 2002. 2. 13

[87] 国际公布 WO2002/068533 德 2002. 9. 6

[85] 进入国家阶段日期 2003. 8. 26

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·措贝尔 A·塞德尔

T·埃克尔 T·德尔 D·维特曼

[56] 参考文献

CN1266452A 2000. 9. 13

DE19853105A1 2000. 5. 25

US4629760A 1986. 12. 16

EP0780438A 1997. 6. 25

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 马崇德

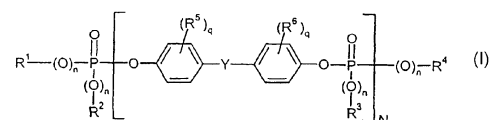
权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

化学稳定性增强的耐火聚碳酸酯组合物

[57] 摘要

一种化学稳定性增强的耐火和耐冲击聚碳酸酯组合物, 包含: (A) 至少一种芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯; (B) 至少一种接枝聚合物; (C) 至少一种通式(I)的低聚磷酸酯; (D) 至少一种防滴剂以及(E) 至少一种多羟基醚, 以及由它生产的模塑体。

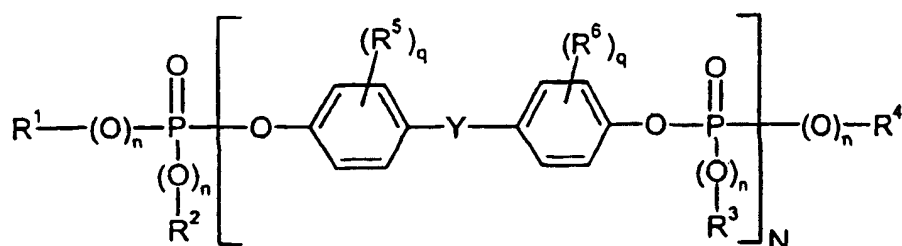


1. 一种聚碳酸酯组合物, 它包含,

(A) 至少一种芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯, 其中组分 A 的含量介于 5~98.9 wt%, 相对于组合物而言;

(B) 至少一种接枝聚合物, 其中组分 B 的含量介于 1~94.9 wt%, 相对于组合物而言;

(C) 至少一种下列通式的低聚磷酸酯



其中基团

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地代表任选地取代上卤素的 $C_1 \sim C_8$ 烷基, 每种情况下均任选地取代上卤素和/或烷基的 $C_5 \sim C_6$ 环烷基, $C_6 \sim C_{10}$ 芳基或 $C_7 \sim C_{12}$ 芳烷基,

n 彼此独立地是 0 或 1,

q 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4,

N 是 0.5~30,

R^5 和 R^6 彼此独立地代表 $C_1 \sim C_4$ 烷基或卤素, 以及

Y 代表 $C_1 \sim C_7$ 烷叉、 $C_1 \sim C_7$ 亚烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 亚环烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 环烷叉、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$,

其中组分 C 的含量介于 0.01~40 wt%, 相对于组合物而言;

(D) 至少一种防滴剂, 其中组分 D 的含量介于 0.01~5 wt%, 相对于组合物而言; 以及

(E) 至少一种多羟基醚, 其中组分 E 的含量介于 0.01~10 wt%, 相对于组合物而言。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中组分 A 的含量介于 10~90 wt%, 相对于组合物而言。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中组分 A 的含量介于 40~80 wt%,

相对于组合物而言。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中组分 B 的含量介于 2 ~ 40 wt%, 相对于组合物而言。

5. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中组分 B 是一种接枝聚合物, 由 5 ~ 95 wt% 至少一种乙烯基单体接枝在 95 ~ 5 wt% 至少一种玻璃化转变温度低于约 10℃ 的接枝基础上组成。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中接枝聚合物基于二烯、EP(D)M、丙烯酸酯或硅橡胶。

7. 权利要求 5 的组合物, 其中作为接枝聚合物含有乳液或本体 ABS 或其混合物。

8. 权利要求 6 的组合物, 其中作为接枝聚合物含有乳液或本体 ABS 或其混合物。

9. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中组分 C 的含量介于 1 ~ 25 wt%, 相对于组合物而言。

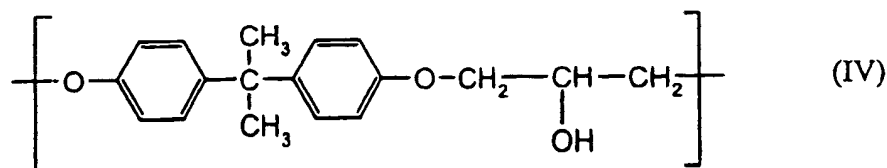
10. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中组分 D 的含量介于 0.01 ~ 2 wt%, 相对于组合物而言。

11. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中组分 D 是至少一种氟代聚烯烃化合物, 选自聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯或四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物。

12. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中组分 E 的含量介于 0.05 ~ 5 wt%, 相对于组合物而言。

13. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中组分 E 的含量介于 0.1 ~ 3 wt%, 相对于组合物而言。

14. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中多羟基醚包含通式 (IV) 的重复单元



15. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中作为附加组分 F 包

含至少一种热塑性乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯。

16. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中作为附加组分 G 包含非常细颗粒的无机粉末。

17. 权利要求 16 的组合物, 其中平均粒度小于约 2000 nm 的勃姆石或滑石粉被用作非常细颗粒的无机粉末。

18. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其中作为附加组分 H, 含有至少一种聚合物添加剂, 选自润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强剂乃至染料和颜料。

19. 制备权利要求 1~18 之一的组合物的方法, 其中组分 A~E 乃至任选的附加组分彼此混合并在 200℃~300℃ 的温度在传统装置如密炼机、挤出机和双螺杆挤出机中进行熔融混炼和熔融挤出。

20. 权利要求 1~18 之一的组合物用于制备模塑制品的应用。

21. 一种模塑制品, 它包含权利要求 1~18 之一的组合物。

22. 权利要求 21 的模塑制品, 其中所述模塑制品是: 公路车辆、轨道车辆、飞机或水上交通工具的零件, 家用电器、办公设备或装有小型变压器的设备的外壳, 电气或电子零件, 或者片材、型材或建筑内部或外部用二维单元。

化学稳定性增强的耐火聚碳酸酯组合物

技术领域

本发明涉及一种耐化学侵蚀增强的耐火和耐冲击聚碳酸酯组合物，以及用它生产的模塑制品。

包含聚碳酸酯、诸如 ABS 之类的接枝共聚物以及基于苯乙烯的共聚物的混合物被用于许多领域，例如，在汽车、电气和数据技术领域或者家用电器或运动门类。为适合许多应用领域的需要，塑料被赋予阻燃特性。在特殊领域，特别是在塑料要直接接触化学品如溶剂、脂、油、酸或清洁剂的领域，除了优异的阻燃行为之外，这些塑料还需要具有卓越的抗应力开裂(即，好的 ESC 行为)。例如，办公设备和厨房电器的外壳零件就是如此，因为它们经常暴露于油脂或含油脂的食物作用之下。用于这些目的的塑料必需满足某些防火安全规范。例如，对于特殊薄壁场合，外壳零件必需在按照 UL94 V，壁厚小于 1.6 mm 的阻燃试验中达到“V0”的等级。

为了具体地影响聚碳酸酯组合物的阻燃以及机械和流变性能，某些辅助物质如阻燃剂、增塑剂或无机材料被加入到组合物中。各个辅助物质常常沿相反的方向影响材料的几种性能。例如，通过加入增塑剂达到的聚碳酸酯模塑组合物流动性的改善常常因热稳定性的恶化，例如按照维卡 B 值测量，而被抵消。因此，要生产具有均衡性能谱的合适聚碳酸酯组合物已证明很困难。

阻燃聚碳酸酯/ABS 组合物已从许多申请得知。例如，US-A 5 157 065、US-A 5 204 394 和 US-A 5 672 645 描述一种阻燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物，它包含有机磷化合物如单磷酸酯、低聚磷酸酯或其混合物作为阻燃剂，以及氟化聚烯烃作为防滴剂。这些专利说明中所描述的模塑组合物在壁厚 1.6 mm 的 UL94 V 防火试验中达到等级 V0。对许多领域来说，例如某些薄壁外壳零件，达到这一等级常常是不够的。在此种情况下，甚至连壁厚小于 1.6 mm 的制品也越来越多地要求达到 V0 的评估结果，同时还应兼具良好机械和流变学性能乃至卓越耐化学侵蚀。

WO 99/07782 公开一种阻燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物，它包含基

于双酚 A 的低聚磷酸酯化合物和一种分散极细的无机化合物。所描述的模塑组合物的特征在于机械性能的改进(缺口冲击强度、应力开裂行为)与优良热稳定性的组合。然而,此类模塑组合物的缺点是,它们用于壁厚小于 1.6 mm 时阻燃能力不足以满足薄壁用途的要求。

在 EP-A 0 780 438 中,为改进聚碳酸酯/ABS 模塑组合物的阻燃、韧性和流动性建议向后者中除了加入无卤素磷化合物作为阻燃剂之外,再加入一种多羟基醚作为阻燃协同剂。由间苯二酚和氢醌衍生的单体有机磷酸酯或低聚有机磷酸酯优选用作该磷化合物。所要求的模塑组合物的特征在于流动性和冲击强度的改善以及在冲击应力下的低裂纹形成倾向。从这些例子可以看出,尽管通过加入多羟基醚在壁厚 1.7 mm 的 UL94 V 试验中所生产的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物的再燃烧时间的确有了显著缩短,但是凭着大于 50 s 的时间仍然未能达到评估等级 V0。所描述的模塑组合物的另一个缺点是,它们耐溶剂能力不足(ESC 行为)。

最后,在 US-A 5 849 827 中,描述一种被赋予阻燃性能的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物,其中通过加入少量纳米-分散形式的无机粉末达到再燃烧时间的缩短。

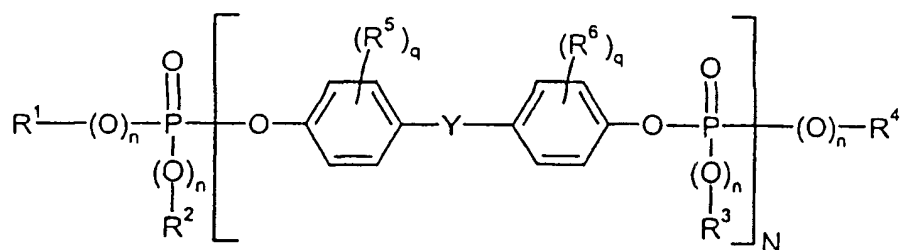
现有技术中已知阻燃聚碳酸酯/ABS 组合物的缺点是,要么它们在薄壁情况下阻燃能力过低,要么它们即便被赋予了足够阻燃性能但机械和/或诸如流动性之类流变学性能不足和/或热稳定性过低。特别是,现已证明要生产除了具有良好流动性、韧性和热稳定性之外还具有足够耐溶剂(即,良好 ESC 行为)的充分阻燃聚碳酸酯/ABS 组合物,极其困难。

本发明的目的是提供一种 ESC 行为显著改进同时又具有优良韧性、高热稳定性和良好加工性能的阻燃聚碳酸酯组合物。该聚碳酸酯组合物应在 UL94 V 阻燃试验中达到 V0 的评估等级,即便在小于 1.6 mm 的壁厚情况下。它们应以流动性优良为特征,并且当采用注塑加工时,不应因阻燃剂添加剂的流出,即所谓“流汁”而导致在模具上不可心的沉积。

这一目的按照本发明已由一种聚合物组合物实现,它包含,

- (A) 至少一种芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,
- (B) 至少一种接枝聚合物,

(C) 至少一种下列通式的低聚磷酸酯



其中基团

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地代表任选地取代上卤素的 $C_1 \sim C_8$ 烷基，每种情况下均任选地取代上卤素和/或烷基的 $C_5 \sim C_6$ 环烷基， $C_6 \sim C_{10}$ 芳基或 $C_7 \sim C_{12}$ 芳烷基，

n 彼此独立地是 0 或 1，

q 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4，

N 是 0.5 ~ 30，

R^5 和 R^6 彼此独立地代表 $C_1 \sim C_4$ 烷基或卤素，以及

Y 代表 $C_1 \sim C_7$ 烷叉 (Alkyliden)、 $C_1 \sim C_7$ 亚烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 亚环烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 环烷叉 (cycloalkyliden)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ ，

(D) 防滴剂以及

(E) 至少一种多羟基醚，优选为可通过至少一种脂族或芳族二醇与表卤代醇起反应制取的一种类型。

视预期聚合物组合物的性能谱而定，本发明聚合物组合物还可进一步包含，特别是：

(F) 热塑性乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯，

(G) 分散极细的无机粉末和/或

(H) 附加聚合物添加剂。

现已惊奇地发现，优异 ESC 行为与优良加工性能的组合可借助在聚碳酸酯组合物中同时存在多羟基醚 E 和特定磷化合物 C 来达到。另外还惊奇地发现，类似化合物的 ESC 行为，当采用诸如 EP-A 0 780 438 A 中所使用的其他磷化合物，例如，磷酸三苯酯 (TPP) 或间苯二酚的低聚磷酸酯 (RDP) 时却显著恶化。而由本发明聚碳酸酯组合物制备的试

样, 在 UL94 V 试验中 1.5 mm, 甚至 1.2 mm 壁厚下仍达到 V0 评估等级。与此同时, 本发明聚碳酸酯组合物在应力下耐甲苯/异丙醇混合物的能力有了相当大的改进, 结果, 它们例如适合用于生产在 ESC 行为方面必需满足严格要求的阻燃、薄壁模塑零件。

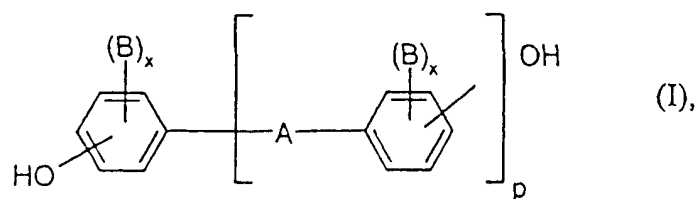
下面详细描述本发明聚合物组合物中使用的诸组分:

组分 A

适合本发明的组分 A 的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的或者可通过文献中已知的方法制备(例如, 芳族聚碳酸酯的制备可参见 Schnell, 《聚碳酸酯化学与物理》, 国际科学出版社, 1964, 以及 DE-AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610、DE-A 3 832 396; 芳族聚酯碳酸酯的制备例如可参见 DE-A 3 077 934)。

芳族聚碳酸酯的制备例如可这样实施, 令二酚与碳酸酐, 优选光气和/或与芳族二羧酸二酐, 优选苯二羧酸二酐, 通过相界面法起反应, 任选地采用链终止剂, 例如, 一元酚, 并任选地采用三官能或三官能以上支化剂, 例如, 三酚或四酚。

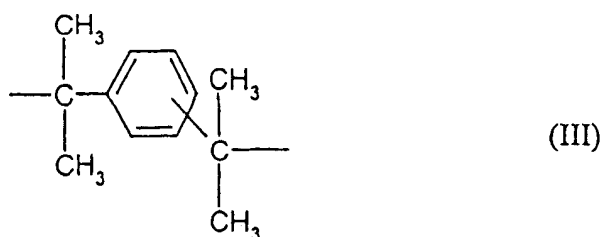
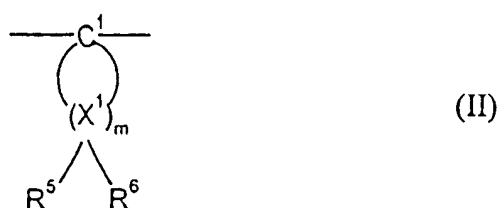
制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式 (I) 的那些,



其中

A 代表单键、C₁ ~ C₅ 亚烷基、C₂ ~ C₅ 烷叉、C₅ ~ C₆ 环烷叉、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ ~ C₁₂ 亚芳基, 后者还可与其他任选含杂原子的芳环稠合,

或者是通式 (II) 或 (III) 的基团



B, 每种情况代表 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 优选甲基, 或卤素, 优选氯和/或溴,

x, 每种情况彼此独立地代表 0、1 或 2,

p 是 1 或 0, 以及

R^5 和 R^6 对每一个 X^1 可单独地选择, 并彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

X^1 代表碳, 以及

m 是 4~7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟苯基)- $C_1 \sim C_5$ -链烷、双(羟苯基)- $C_5 \sim C_6$ -环烷、双(羟苯基)-醚、双(羟苯基)-亚砷、双(羟苯基)-甲酮、双(羟苯基)-砷和 α, α -双(羟苯基)-二异丙基苯乃至它们的核上溴代和/或核上氯代衍生物。

尤其优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟苯基)-环己烷、1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基联苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砷乃至它们的二溴代和四溴代或氯代衍生物, 例如, 2,2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷或 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)是尤其优选的。

二酚可单独使用或者以任意混合物形式使用。

该二酚是文献中已知的，或者可通过文献中已知的方法制取。

适合制备该热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂包括，例如，苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚，乃至长链烷基酚如DE-A 2 842 005的4-(1,3-四甲基丁基)苯酚，或者烷基取代基中总共8~20个碳原子的单烷基酚或二烷基酚，例如，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)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。链终止剂的用量一般介于0.5 mol%~10 mol%，相对于每种情况使用的二酚总摩尔数而言。

该热塑性芳族聚碳酸酯的重均分子量(M_w ，例如按超离心或光散射测定法测定)介于10,000~200,000，优选15,000~80,000。

热塑性芳族聚碳酸酯可按本身已知的方式支化，更具体地说，优选通过加入0.05~2.0 mol%，相对于所用二酚之和，三官能或高于三官能的化合物，例如，具有3或更多个酚基团的那些。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都合适。为制备本发明共聚碳酸酯，作为组分A，还可使用1~25 wt%，优选2.5~25 wt%(相对于二酚总用量而言)具有羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。它们是已知的(US 3 419 634)且可按文献中已知的方法制备。含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述在DE-A 3 334 782中。

优选的聚碳酸酯，除了双酚A均聚碳酸酯之外，还包括双酚A与最高15 mol%，相对于二酚总摩尔数，除上面作为优选或尤其优选的所述二酚之外的二酚，尤其是最高15 mol%2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷的共聚碳酸酯。

制备芳族聚碳酸酯用的芳族二羧酸二酰卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、联苯醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酰氯。

尤其优选的是间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰氯按1:20~20:1比例的混合物。

在聚碳酸酯的制备中，碳酸酰卤，优选光气，被附加地共-用作双官能酸的衍生物。

适合制备芳族聚碳酸酯的链终止剂，除了已经提到的一元酚之外，还有它们的氯代碳酸酯乃至芳族一元羧酸的酰氯，后者还可任选地取代上 $C_1 \sim C_{22}$ 烷基基团或取代上卤素原子，乃至脂族 $C_2 \sim C_{22}$ 一元羧

酸酐。

每种情况的链终止剂用量介于 0.1~10 mol%，相对于，在酚链终止剂的情况下，二酚摩尔数，而在一元羧酸酐链终止剂的情况下，二羧酸二酐而言。

芳族聚酯碳酸酯还可包括结合的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可以是线型的也可以是按已知方式支化(这方面参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934)的。

作为支化剂，例如可使用三官能或多官能羧酸酐，例如，1, 3, 5-苯三酸三酐、氰尿酸三酐、3, 3'-4, 4'-二苯酮四甲酸四酐、1, 4, 5, 8-萘四甲酸四酐或均苯四酸四酐，用量介于 0.01~1.0 mol%，相对于二羧酸二酐的用量而言，或者三官能或更高官能酚，例如，间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟苯基)-庚烯-2, 4, 4-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟苯基)-庚烷、1, 3, 5-三(4-羟苯基)-苯、1, 1, 1-三(4-羟苯基)-乙烷、三(4-羟苯基)-苯甲烷、2, 2-双[4, 4-双(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2, 4-双(4-羟苯基异丙基)-苯酚、四(4-羟苯基)-甲烷、2, 6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2, 4-二羟苯基)-丙烷、四(4-[4-羟苯基异丙基]-苯氧基)-甲烷、1, 4-双[4, 4'-二羟基三苯基]-甲基]-苯，用量介于 0.01~1.0 mol%，相对于二酚的用量而言。酚支化剂可与二酚一起加入，而酐支化剂则可与二酐一起加入。

在热塑性芳族聚酯碳酸酯中，碳酸酯结构单元的比例可根据要求任意改变。优选的是，碳酸酯基团的比例最高 100 mol%，尤其是最高 80 mol%，尤其优选最高 50 mol%，相对于酯基团与碳酸酯基团的总和而言。芳族聚酯碳酸酯的酯部分以及碳酸酯部分可以嵌段形式存在或者可无规地分布在缩聚物中。

芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的溶液相对粘度(η_{rel})介于 1.18~1.4，优选 1.20~1.32(在含有 0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 mL 二氯甲烷中的溶液中、25℃下测定)。

热塑性、芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独也可以彼此的任意混合物形式使用。

组分 A 在本发明组合物中的含量优选介于 5~98.9 wt%，尤其优选 10~90 wt%，最优选 40~80 wt%，相对于组合物重量而言。

组分 B

组分 B 包含一种或多种下列组分构成的接枝聚合物,

B.1 5~95 wt%, 优选 30~90 wt% 至少一种乙烯基单体, 接枝在

B.2 95~5 wt%, 优选 70~10 wt% 一种或多种接枝基础上, 其玻璃化转变温度低于 10℃, 优选低于 0℃, 尤其优选低于 -20℃。

接枝基础 B.2 的平均粒度(d_{50} 值)通常介于 0.05~10 μm , 优选 0.1~8 μm , 尤其优选 0.2~5 μm 。

单体 B.1 优选是下列成分的混合物,

B.1.1 50~99 重量份乙烯基芳族化合物和/或核上取代的乙烯基芳族化合物(例如, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)和

B.1.2 1~50 重量份乙烯基氰(不饱和腈, 例如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺)(例如, 马来酐和 N-苯基马来酰亚胺)。

优选的单体 B.1.1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯当中至少一种, 优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酐和甲基丙烯酸甲酯当中至少一种。

尤其优选的单体是: B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

适合接枝聚合物 B 的接枝基础 B.2 例如是二烯橡胶、EP(D)M 橡胶, 即, 基于乙烯/丙烯和任选地二烯的那些, 丙烯酸酯、聚氨酯、硅氧烷、氯丁二烯和乙烯/醋酸乙烯等橡胶。

优选的接枝基础 B.2 是二烯橡胶(例如, 基于丁二烯、异戊二烯等)或者二烯橡胶的混合物或二烯橡胶共聚物或者它们与其他可共聚单体的混合物(例如, 符合 B.1.1 和 B.1.2), 条件是, 组分 B.2 的玻璃化转变温度低于 10℃, 优选低于 0℃, 尤其优选低于 -10℃。

纯聚丁二烯橡胶是尤其优选的。

尤其优选的聚合物 B 例如是 ABS 聚合物(乳液、本体和悬浮 ABS), 例如描述在 DE-A 2 035 390(=US-PS 3 644 574)或在 DE-A 2 248 242(=GB-PS 1 409 275)或在 Ullmann 著《工业化学大全》, 卷 19(1980), p. 280 起。接枝基础 B.2 的凝胶比例至少是 30 wt%, 优选

至少 40 wt%(在甲苯中测定)。

接枝共聚物 B 通过自由基聚合制备,例如,通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合。本体-ABS 是尤其优选的。

特别合适的接枝橡胶还有通过氧化还原引发,按照 US-P 4 937 285 以有机氢过氧化物和抗坏血酸为引发剂系统制备的 ABS 聚合物。

鉴于在接枝反应中接枝单体,如所周知,不一定完全接枝到接枝基础上,故按照本发明,术语接枝聚合物 B 应理解为是指接枝单体通过在接枝基础存在下的(共)聚合获得的以及在后加工期间与后者(接枝基础)所生成的那些产物。

适合作聚合物 B 的 B.2 的丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯的聚合物,任选地与最高 40 wt%,相对于 B.2 而言,的其他可聚合、烯键不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 $C_1 \sim C_8$ 烷基酯,例如,甲酯、乙酯、丁酯、正辛酯和 2-乙基己基酯;卤代烷基酯,优选卤代 $C_1 \sim C_8$ -烷基酯如氯乙基的丙烯酸酯,乃至这些单体的混合物。

具有一个以上可聚合双键的单体可参与共聚以达到交联。优选的交联单体的例子是 3~8 个碳原子不饱和单羧酸与 3~12 个碳原子不饱和单羟基醇的或 2~4 个羟基基团及 2~20 个碳原子饱和多元醇的酯,例如,乙二醇的二甲基丙烯酸酯、烯丙基的甲基丙烯酸酯;多不饱和杂环化合物如氰尿酸三乙烯基酯和氰尿酸三烯丙基酯;多官能乙烯基化合物如二乙烯基苯和三乙烯基苯;乃至磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

优选的交联单体包括甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇的二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和具有至少 3 个烯键不饱和基团的杂环化合物。

尤其优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酸六氢-s-三嗪和三烯丙基苯。交联单体的用量优选介于 0.02~5 wt%,尤其是 0.05~2 wt%,相对于接枝基础 B.2 而言。

在含至少 3 个烯键不饱和基团的环状交联单体的情况下,有利的是将其用量限制在接枝基础 B.2 的 1 wt%以下。

除了丙烯酸酯以外,可任选地用于生产该接枝基础 B.2 的“其他”优选可聚合烯键不饱和单体,例如包括丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 $C_1 \sim C_6$ 烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。优

选作为接枝基础 B. 2 的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少是 60 wt% 的乳液聚合物。

另一些合适的 B. 2 的接枝基础是具有接枝-活性部位的硅橡胶, 例如, 描述在 DE-A 3 704 657、DE-A 3 704 655、DE-A 3 631 540 和 DE-A 3 631 539 中。

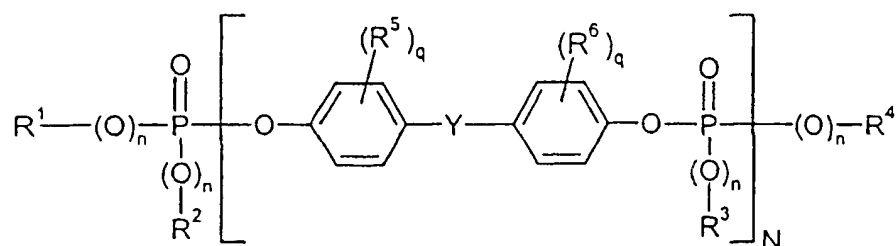
接枝基础 B. 2 的凝胶含量在 25℃ 的适当溶剂中测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 《聚合物分析》I 和 II, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 1977)。

平均粒度 d_{50} 是这样的直径, 高于和低于该直径的颗粒各占 50 wt%, 可采用超离心测定法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 《胶体与聚合物杂志》, 250(1972), 782~1796)。

组分 B 在本发明组合物中的含量优选介于 1~94.9 wt%, 尤其优选 2~40 wt%, 最优选 5~25 wt%, 相对于组合物重量而言。

组分 C

本发明组合物包含, 作为阻燃剂, 基于双酚 A 或基于类似于它的双酚化合物的低聚有机磷酸酯。这些化合物具有以下通式



其中基团

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地代表任选地取代上卤素的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基, 每种情况下均任选地取代上卤素和/或烷基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基,

n 彼此独立地是 0 或 1,

q 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4,

N 是 0.5~30, 优选 0.7~15, 尤其是 0.9~5,

R^5 和 R^6 彼此独立地代表 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 优选甲基, 或卤素, 优选氯和/或溴, 以及

Y 代表 $C_1 \sim C_7$ 烷叉、 $C_1 \sim C_7$ 亚烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 亚环烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 环烷叉、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

适合作本发明组分 C 的磷化合物乃众所周知 (例如参见 Ullmann 著《工业化学大全》，卷 18 (1979)，p. 301 起; Houben-Weyl, 《有机化学方法》卷 12/1, p. 43; Beilstein, 卷 6, p. 177)。

优选的取代基 $R^1 \sim R^4$ 包括甲基、丁基、辛基、氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、苯基、甲苯基、枯基、萘基、氯苯基、溴苯基、五氯苯基和五溴苯基。尤其优选甲基、乙基、丁基、苯基和萘基。

芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可取代上卤素和/或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。尤其优选的芳基基团是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙苯基或丁苯基乃至其溴代和氯代衍生物。

R^5 和 R^6 优选彼此独立地代表甲基或溴。

Y 优选代表 $C_1 \sim C_7$ 亚烷基, 尤其是异丙烷叉或亚甲基、 $-SO_2-$ 或 $C_5 \sim C_{12}$ 亚环烷基。

n 可具有 0~1 的值。优选 n 等于 1。

q 可以是 0、1、2、3 或 4, 优选 q 是 0、1 或 2; 尤其优选 q=0。

N 可采取 0.5~30 的数值, 优选 0.7~15, 尤其是 0.9~5。作为本发明的组分 C, 还可使用不同磷酸酯的混合物。在此种情况下, N 具有在上述间隔和优选范围的平均值。该混合物还可包含单磷化合物 ($N=0$)。

平均 N 值可通过采用适当方法 (气相色谱术 (GC)、高压液相色谱术 (HPLC) 或气相渗透色谱术 (GPC)) 确定磷酸酯混合物的组成 (分子量分布), 然后由它计算出 N 的平均值。

组分 C 在本发明组合物中的含量优选介于 0.01~40 wt%, 尤其是 1~25 wt%, 尤其优选 2~20 wt%, 相对于组合物重量而言。

组分 D

本发明的阻燃剂组分 C 与所谓防滴剂组合使用, 后者能降低火灾中材料形成燃烧滴落物的倾向。作为例子在这里可举出包含氟代聚烯烃、硅氧烷乃至芳族聚酰胺纤维的物质类别的化合物。这些也可用于本发明组合物中。优选的是, 用氟代聚烯烃作为本发明组合物中的防滴剂。

氟代聚烯烃是已知的, 例如描述在 EP-A 0 640 655 中。它们由杜

邦公司按商品名 Teflon®30N 销售。

氟代聚烯烃可以纯净形式，也可以氟代聚烯烃的乳液与接枝聚合物(组分 B)的乳液或与共聚物，优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物乳液的凝混合物形式使用，其中该氟代聚烯烃以乳液形式与接枝聚合物的或共聚物的乳液先混合，然后凝。

另外，氟代聚烯烃可作为与接枝聚合物(组分 B)或与共聚物，优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物的预配混料使用。氟代聚烯烃以粉末形式与接枝聚合物或共聚物的粉末或粒料先混合，然后以通常介于 200℃ ~ 330℃ 的温度在传统装置如密炼机、挤出机或双螺杆挤出机中以熔体形式进行混炼。

氟代聚烯烃也可以母料形式使用，后者通过至少一种单烯键不饱和单体在氟代聚烯烃的水分散体存在下的乳液聚合制备。优选的单体组分包括苯乙烯、丙烯腈及其混合物。该聚合物在酸沉淀并随后干燥后作为可流动粉末使用。

上述凝物、预配混料或母料通常具有 5 ~ 95 wt%，优选 7 ~ 60 wt% 氟代聚烯烃固体含量。

防滴剂(组分 D)在本发明组合物中的含量优选介于 0.01 ~ 5 wt%，更优选 0.01 ~ 2 wt%，尤其优选 0.1 ~ 0.5 wt%，相对于组合物质量而言。

组分 E

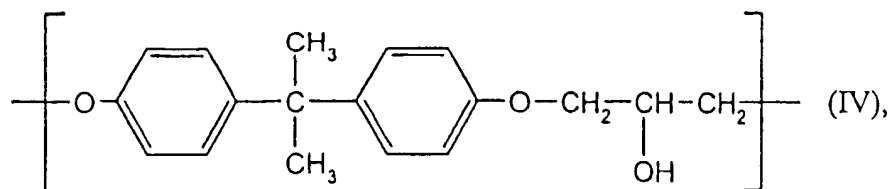
作为组分 E，本发明组合物包含至少一种多羟基醚。优选的多羟基醚可通过至少一种脂族或芳族二醇与表卤代醇起反应来制取。优选的本发明组合物包含 0.01 ~ 10 wt% 组分 E。尤其优选的是，组分 E 在本发明聚合物组合物中的含量介于 0.05 ~ 5 wt%，尤其是 0.1 ~ 3 wt%。以上重量百分数每种情况均相对于聚合物组合物的质量而言。

可用作组分 E 的多羟基醚例如是脂族或芳族二醇与表卤代醇的缩合产物。优选的脂族二醇是 2 ~ 10 个碳原子的那些，例如，1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,5-己二醇或 1,6-己二醇。特别合适的芳族二醇是通式(I)的二酚。双酚 A (2,2-二(4-羟基苯基)丙烷)尤其优选使用。

尤其是，用表氯醇作为表卤代醇。作为组分 E 尤其优选使用通过双酚 A 与表氯醇起反应生成的多羟基醚。组分 E 的尤其优选的例子还

包括基于双酚 S (二-4, 4'-羟苯基砒) 的多羟基醚。

一种特别优选的多羟基醚是包含以下通式 (IV) 重复单元的那些



合适的端基例如是氢、卤素或任意有机基团。

该多羟基醚的平均分子量(重均分子量 M_w , 按凝胶渗透色谱术测定)通常介于 10,000 ~ 150,000 g/mol, 优选 15,000 ~ 120,000 g/mol。

多羟基醚 E 为本身已知或者可按已知方法制备, 且有市售供应。可用于本发明的多羟基醚的例子尤其是 EP 0 780 438 A3 中描述的多羟基醚。

组分 F

组分 F 包含一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 F.1 和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯 F.2。

适合作为乙烯基(共)聚合物 F.1 的是至少一种选自包含乙烯基芳族化合物、乙烯基氰(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯、不饱和羧酸乃至不饱和羧酸的衍生物(例如, 酸酐和酰亚胺)的单体。尤其优选的是下列组分的(共)聚合物,

F.1.1 50 ~ 99 重量份, 优选 60 ~ 80 重量份乙烯基芳族化合物和/或核上取代的乙烯基芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯), 和/或甲基丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 以及

F.1.2 1 ~ 50 重量份, 优选 20 ~ 40 重量份乙烯基氰(不饱和腈)例如, 丙烯腈和甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(例如, 马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如, 酸酐和酰亚胺)(例如, 马来酐和 N-苯基马来酰亚胺)。

(共)聚合物 C.1 是树脂状、热塑性和不含橡胶的。

尤其优选的是, F.1.1 苯乙烯与 F.1.2 丙烯腈的共聚物。

符合 F.1 的 (共) 聚合物是已知的并可按自由基聚合, 尤其是乳液、悬浮或本体聚合制备。该 (共) 聚合物的平均分子量 M_w (重均分子量, 按光散射或沉降法测定) 优选介于 15,000 ~ 200,000。

组分 F.2 的聚对苯二甲酸链烷二醇酯是芳族二羧酸或其反应性衍生物如二甲酯或酸酐, 与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物乃至这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯包含至少 80 wt%, 优选至少 90 wt%, 相对于二羧酸组分而言, 对苯二甲酸残基, 和至少 80 wt%, 优选至少 90 mol%, 相对于二醇组分而言, 乙二醇残基和/或丁二醇-1,4 残基。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯, 除了对苯二甲酸酯之外, 还可包含最多 20 mol%, 优选最多 10 mol% 8~14 个碳原子的其他芳族或环脂族二羧酸或 4~12 个碳原子的脂族二羧酸的残基, 例如, 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的残基。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯, 除了乙二醇残基或丁二醇-1,4 残基之外, 还可包含最多 20 mol%, 优选最多 10 mol% 其他 3~12 个碳原子脂族二醇或 6~21 个碳原子环脂族二醇, 例如, 下列单体的残基: 丙二醇-1,3、2-乙基丙二醇-1,3、新戊二醇、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、环己烷二甲醇-1,4、3-乙基戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、2-乙基己二醇-1,3、2,2-二乙基丙二醇-1,3、己二醇-2,5、1,4-二-(β -羟乙氧基)-苯、2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(4- β -羟乙氧基苯基)-丙烷和 2,2-双(4-羟丙氧基苯基)-丙烷 (DE-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯可通过结合进相对少量三羟基或四羟基醇或者三元或四元羧酸来达到支化, 例如按照 DE-A 1 900 270 和 US-PS 3 692 744 那样。优选支化剂的例子是 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

尤其优选简单地由对苯二甲酸及其反应性衍生物 (例如, 其二烷基酯) 与乙二醇和/或丁二醇-1,4 制备的聚对苯二甲酸链烷二醇酯和这些聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物包含 1~50 wt%，优选 1~30 wt%聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50~99 wt%，优选 70~99 wt%聚对苯二甲酸丁二醇酯。

优选使用的聚对苯二甲酸链烷二醇酯的特性粘度一般介于 0.4~1.5 dl/g，优选 0.5~1.2 dl/g，在苯酚/邻二氯苯(1:1 重量比)中、25℃下在乌氏粘度计中测定。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯可按本身已知的方法制备(例如参见，《塑料手册》，卷VIII，p. 695 起，Carl-Hanser 出版社，慕尼黑 1973)。

组分 F 在本发明组合物中的含量优选介于 0.1~60 wt%，尤其优选 1~40 wt%，最优选 1~30 wt%，相对于组合物质量而言。

组分 G

组分 G 包含非常细颗粒的无机粉末。

可用于本发明的非常细颗粒的无机粉末 G 优选由至少一种或多种元素周期系主族 I~V 或副族 I~VIII 的金属，优选主族 II~V 或副族 IV~VIII，尤其优选主族 III~V 或副族 IV~VIII 的金属，或者由这些金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素的化合物构成。

优选的化合物例如是氧化物、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、铝硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或膦酸盐。

非常细颗粒的无机粉末优选是氧化物、磷酸盐、氢氧化物，优选 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 ZnS 、勃姆石、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、磷酸铝乃至 TiN 、 WC 、 Sb_2O_3 、氧化铁、 Na_2SO_4 、氧化钡、硼酸锌、硅酸盐和硅酸铝，特别是，硅酸镁或硅酸钙，或者一维、二维或三维硅酸盐。混合物和掺杂的化合物也可使用。

另外，这些纳米级颗粒可以有有机分子进行表面改性，以达到与聚合物之间更好地相容。按此方式，疏水或亲水表面都可生成。

尤其优选二氧化钛和含结合水的氧化铝如勃姆石。

还优选无机硅酸盐化合物如滑石粉或硅灰石。

非常细颗粒的粉末的平均颗粒直径小于 2000 nm，优选小于 1000 nm，尤其是小于 500 nm。

术语“粒度和颗粒直径”总是指例如通过超离心测定法按照 W.

Scholtan 等人, Kolloid, Z. and Z. Polymere 《胶体与聚合物杂志》, 250(1972), P. 782 ~ 796, 或者通过沉降法确定的平均最大颗粒直径 d_{50} 。

无机粉末优选按照最高 5 wt%, 优选 0.01 ~ 2 wt%, 尤其优选 0.01 ~ 1 wt%, 相对于热塑性材料而言, 的用量加入到热塑性聚合物组合物中。

按照本发明优选实施方案, 平均粒度小于约 2000 nm 的勃姆石或滑石粉被用作分散得非常细的无机粉末。

该无机化合物可以粉末、糊料、溶胶、分散体或悬浮体形式存在。粉末可由分散体、溶胶或悬浮体通过沉淀获得。

该粉末可按传统方法结合到热塑性聚合物组合物中, 例如, 通过聚合物组合物与分散得非常细的无机粉末的直接捏合或挤出。

组分 H

本发明聚合物组合物可包含最高 20 wt%, 优选 0.01 ~ 10 wt%, 相对于组合物质量而言, 至少一种传统聚合物添加剂, 例如, 润滑剂和脱模剂如季戊四醇的四硬脂酸酯、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强剂乃至染料和颜料。

本发明聚合物组合物可包含最高 20 wt%, 相对于整个聚合物组合物而言, 任选附加的起协同作用的阻燃剂。可举出的附加阻燃剂的例子包括有机卤素化合物如十溴联苯醚、四溴双酚 A、无机卤素化合物如溴化铵, 氮化合物如三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛树脂、无机氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化铝, 无机化合物如氧化锑、偏硼酸钡、羟配锑酸(hydroxoantimonate)、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、滑石粉、硅灰石、云母、氧化硅和氧化锡乃至硅氧烷化合物。作为附加阻燃剂, 还可采用不同于组分 C 的低聚磷酸酯或单体有机膦酸酯或膦酰胺(phosphonatamines)或磷嗪。

组合物中包含的所有组分的重量百分数之和总共为 100。

包含组分 A ~ E 以及任选地附加组分的本发明聚合物组合物的制备包括, 将各个组分按已知方式混合以及混合物在 200℃ ~ 300℃ 的温度在传统装置如密炼机、挤出机和双螺杆挤出机中熔融混炼和熔融挤出。

各个组分的混合可按已知方式实施, 既可顺序地也可同时地, 更具体地说在约 20℃ (室温) 或者高温实施皆可。

因此,本发明还提供一种制备该聚合物组合物的方法。

本发明聚合物组合物可用于生产所有类型模塑制品。它们可以通过注塑、挤塑和吹塑法生产。另一种加工形式是通过预制片材或薄膜的热成形生产模塑体。

此种模塑制品的例子包括薄膜、型材、所有类型外壳零件,例如,家用电器的,如榨汁机、煮咖啡机、混合机;办公设备如监视器、打印机、复印机;片材、管材、电气安装套管、窗户型材、门型材和其他土木建筑行业用型材(室内和室外用的)乃至电气和电子零件如开关、插销和插座。

具体地说,本发明聚合物组合物例如可用于生产下列模塑制品或模塑零件:

轨道车辆、船只、飞机、公共汽车和其他机动车用内部构件、装有小型变压器的电气设备用外壳、信息处理和传送设备用外壳、医疗设备外壳和外鞘、按摩设备及其外壳、二维墙单元、安全装置用外壳和热绝缘运输容器。

因此,本发明还提供本发明聚合物组合物在生产所有类型模塑制品,优选上面提到的那些,中的应用,乃至由本发明聚合物组合物生产的模塑制品。

本发明将在下面借助实施例进一步描述。

实施例

制备对应于表 1 所列规格的 3 种聚碳酸酯组合物并进一步加工成试样,然后进行试验。

组分 A

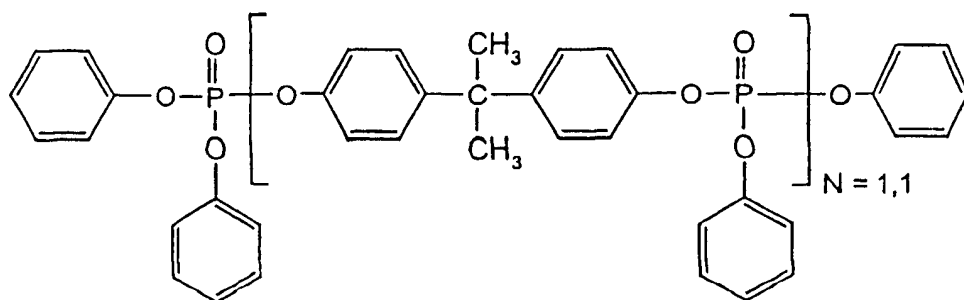
基于双酚 A 的线型聚碳酸酯,溶液相对粘度 1.25,在二氯甲烷溶剂中在 25℃和 0.5 g/100 mL 浓度下测定。

组分 B

接枝聚合物,由 84 重量份苯乙烯与丙烯腈按重量比 73:27 的共聚物接枝在 16 重量份本体聚合制备的交联聚丁二烯橡胶上组成。

组分 C

基于双酚 A 的低聚磷酸酯:



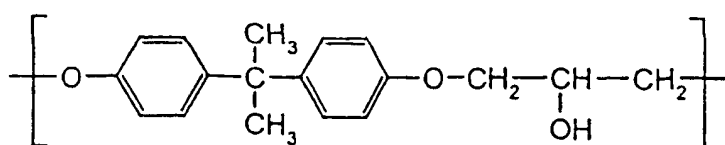
组分 D

四氟乙烯聚合物，一种凝混混合物的形式，由约 40 重量份苯乙烯与丙烯腈按重量比 73:27 的共聚物接枝在 60 重量份乳液聚合制备的颗粒状交联聚丁二烯橡胶(平均颗粒直径 $d_{50}=0.3\ \mu\text{m}$)上组成的接枝聚合物水乳液，和四氟乙烯聚合物水乳液制成。接枝共聚物对四氟乙烯聚合物在混合物中的重量比是 90 wt%~10 wt%。四氟乙烯聚合物乳液的固体含量是 60 wt%，且平均颗粒直径介于 $0.05\sim0.5\ \mu\text{m}$ 。SAN-接枝聚合物乳液的固体含量是 34 wt%。

四氟乙烯聚合物的乳液(Teflon[®] 30N，美国杜邦公司供应)与 SAN 接枝聚合物的乳液进行混合，并用 1.8 wt%，按聚合物固体计，酚抗氧化剂加以稳定。混合物在 $85^{\circ}\text{C}\sim95^{\circ}\text{C}$ 利用硫酸镁水溶液(Bitter 盐)和乙酸在 pH4~5 之间进行混凝，过滤并洗涤至实际上不含电解质，随后通过离心除掉大部分水，最后在 100°C 干燥形成粉末。

组分 E

YP-50: 多羟基醚/苯氧基树脂，由双酚 A 和表氯醇生成，分子量 $M_w56,500$ ，和 M_w/M_n 比值 5.38 (Tohto Kasei 有限公司，东京，日本)。



组分 H1

季戊四醇的四硬脂酸酯作为脱模剂。

组分 H2

亚磷酸酯稳定剂。

本发明聚合物组合物的制备和试验

组合物的诸组分的混合是在 ZSK25 混合机(Werner/Pfleiderer)中实施的。模塑制品在 Arburg 270E 型注塑机中在 240℃ 生产。

模塑组合物的断裂样式(延展性)按照 ISO 180-1 A 中规定的说明在采用缺口试样的冲击试验中确定。

维卡 B 热稳定性测定按照 DIN 53 460(ISO 306)在尺寸为 80 mm x 10 mm x 4 mm 的试样棒上实施。

熔体粘度, 在 260℃ 和 1,000 s⁻¹ 的剪切速率下按照 DIN 54811 确定。

应力开裂行为(ESC 行为), 在尺寸为 80 mm x 10 mm x 4 mm 的试样棒上试验确定。一种 60%(体积) 甲苯和 40%(体积) 异丙醇的混合物被用作试验介质。试样由一种弓形模板预拉伸, 伸长达 2.4%, 然后贮存在室温的试验介质中。应力开裂行为的评估是根据试样棒断裂所需要的时间进行的。

试验的防火表现在 UL 94 V 阻燃试验中采用尺寸 127 mm x 12.7 mm x 1.2 mm 的试样棒进行评估的。测定整个再燃烧时间, 该数值不得超过 50 s 才能达到“V0”评估等级。

表 1

模塑组合物/组分	V1	1	2
A(聚碳酸酯)	66.4	66.4	66.4
B(接枝聚合物)	16.1	16.1	16.1
C(低聚磷酸酯)	12.5	12.5	12.5
D(防滴剂)	4.5	4.5	4.5
E(多羟基醚)	—	0.5	1.5
H1(添加剂)	0.4	0.4	0.4
H2(添加剂)	0.1	0.1	0.1
性能:			
在按照 ISO 180-1 A 的冲击试验中的断裂样式	延性	延性	延性
维卡 B120[℃]	98	98	98
熔体粘度(260℃/1000s ⁻¹) [Pas]	161	160	149
ESC(直至断裂的时间, $\varepsilon_x=2.4\%$) [min]	12	18	27
在 UL 94 V 试验中在壁厚 1.2 mm 时的总再燃烧时间	78	62	47
在 UL 94 V 试验中在壁厚 1.6 mm 时的总再燃烧时间	10	9	10

在壁厚 1.5 mm 的条件下, 本发明模塑组合物 1 和 2 都满足 UL94 V 试验中的 V0 评估等级。

表 1 下部给出的结果显示, 与不含多羟基醚的对比组合物 V1 相比, 本发明聚合物组合物 1 和 2 在 ESC 行为上显著改善, 在 UL94 V 试验中总再燃烧时间缩短, 且流动性改善(用熔体粘度表示)。按照 ISO 180-1 A 的冲击试验结果还显示, 本发明组合物 1 和 2 的延性仍然良好, 尽管加入了多羟基醚。而且, 维卡 B 试验的结果显示, 多羟基醚从热塑性稳定性的角度看不具有增塑效果。