

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 13/02

C08L 69/00



[12] 发明专利申请公开说明书

/(C08K13/02 5 : 523 3 : 34)

[21] 申请号 00817689.2

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1413228A

[22] 申请日 2000.12.12 [21] 申请号 00817689.2

[30] 优先权

[32] 1999.12.24 [33] DE [31] 19962930.7

[86] 国际申请 PCT/EP00/12568 2000.12.12

[87] 国际公布 WO01/48074 德 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.24

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 A·塞德尔 T·埃克尔

M·措贝尔 T·德尔 D·维特曼

[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 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 包含高纯度滑石的阻燃聚碳酸酯模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及聚碳酸酯组合物,其包含作为填料的滑石,该组合物的特征在于其具有优异的阻燃性以及在小壁厚条件下改进的刚性、好的耐环境应力开裂性,即耐化学品性,以及在制造过程中具有低的设备磨蚀和低的流汁。

ISSN 1008-4274

1. 包含聚碳酸酯、至少一种冲击改性剂、至少一种含磷阻燃剂和高纯度滑石的组合物,所述滑石的特征在于每种情况以滑石为基准 MgO 的含量为 28wt%-35wt%、SiO₂ 含量为 55wt%-65wt%和 Al₂O₃ 的含量
5 <5wt%。

2. 权利要求 1 的组合物,其包含 40wt%-98wt%的至少一种芳香族聚碳酸酯、0.5wt%-50wt%的至少一种接枝聚合物、0.5wt%-40wt%至少一种含磷阻燃剂和 0.05wt%-40wt%的滑石。

3. 权利要求 1 的组合物,其包含 45wt%-95wt%的至少一种芳香族
10 聚碳酸酯、1wt%-35wt%的至少一种接枝聚合物、2wt%-20wt%至少一种含磷阻燃剂和 0.5wt%-30wt%的滑石。

4. 权利要求 1-3 的组合物,其包含滑石,该滑石的特征在于每种情况以滑石为基准 MgO 的含量为 30wt%-33wt%、SiO₂ 含量为 58wt%-64wt%和 Al₂O₃ 的含量<1.0wt%。

5. 权利要求 1-3 的组合物,其包含滑石,该滑石的特征在于每种
15 情况以滑石为基准 MgO 的含量为 30.5wt%-32wt%、SiO₂ 含量为 60wt%-62.5wt%和 Al₂O₃ 的含量<0.7wt%。

6. 权利要求 1-5 的组合物,其中所述滑石的另外特征在于最大直径为 2.5 μm 或更小的所述滑石粒子占滑石重量的至少 50wt%(d₅₀ 小于
20 或等于 2.5 μm)。

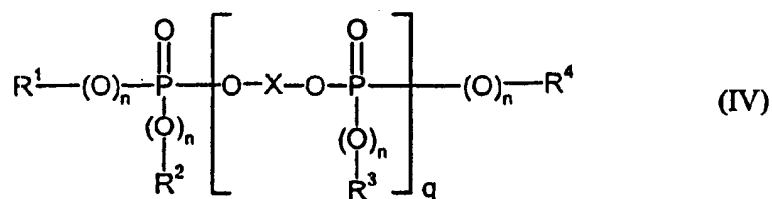
7. 权利要求 1-6 的组合物,其包含一种或多种接枝聚合物作为冲击改性剂,该接枝聚合物得自 5wt%-95wt%的至少一种乙烯基单体与 95wt%-5wt%的至少一种玻璃化温度<10℃的接枝基体。

8. 权利要求 7 的组合物,其包含基于二烯烃、EP(D)M、丙烯酸
25 酯或硅橡胶的接枝聚合物。

9. 权利要求 7 的组合物,其包含乳液或本体 ABS 或其混合物作为冲击改性剂。

10. 权利要求 1-9 的组合物,其包含至少一种选自以下化合物的含磷阻燃剂:单-或低聚磷酸或膦酸酯、膦酸酯胺或膦腈。

11. 权利要求 1-10 的组合物,其包含至少一种通式(IV)的磷化
30 合物作为阻燃剂



其中

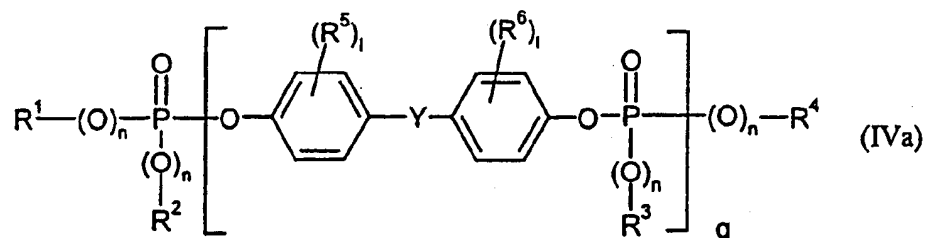
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地是其它任选卤代的 C_1 - C_8 -烷基、或 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，其任选地被烷基和/或卤素取代，

取代基数 n 相互独立地是0或1，

q 代表0-30，和

X 代表含有6-30个碳原子的单-或多环芳香族基团，或线型或支化的含有2-30个碳原子的脂肪族基团，其可以是OH-取代的并包含最多8个醚键。

12. 权利要求1-11的组合物，其包含至少一种下述通式的化合物作为阻燃剂：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地是 C_1 - C_8 -烷基和/或任选烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，

取代基数 n 相互独立地是0或1，

取代基数1相互独立地是0、1、2、3或4，

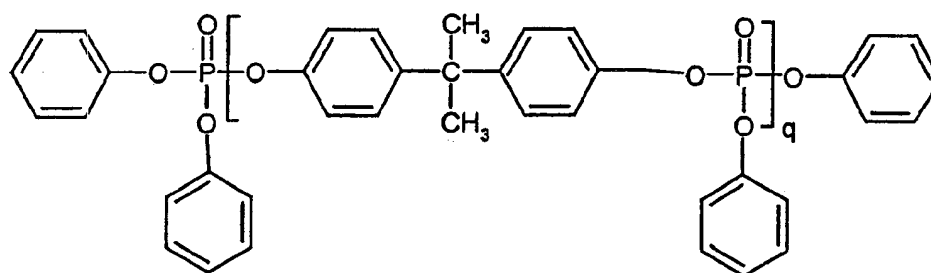
q 是0.3-20，

R^5 和 R^6 相互独立地是 C_1 - C_4 -烷基，和

Y 代表 C_1 - C_7 -(1,1)亚烷基、 C_1 - C_7 -亚烷基、 C_5 - C_{12} -亚环烷基、 C_5 - C_{12} -(1,1)亚环烷基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-。

13. 权利要求1-12的组合物，其包含以下通式的化合物作为阻燃

剂



其中 q 是 0.3-10。

- 5 14. 权利要求 1-13 的组合物，其包含乙烯基（共）聚合物、聚对苯二甲酸亚烷基酯或其混合物。

15. 权利要求 14 的组合物，其包含以总组合物为基准最高 30wt% 的乙烯基共聚物。

- 10 16. 权利要求 1-15 的组合物，其进一步包含商业上可得的添加剂，例如，抗滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、着色和颜料以及除滑石外的填料和增强剂。

17. 权利要求 1-16 的组合物，其包含氟化聚烯烃作为抗滴剂，其任选以与权利要求 7 的接枝聚合物或乙烯基（共）聚合物的凝聚物、预混合物或母料的形式使用。

- 15 18. 聚碳酸酯组合物，其包含 50-90wt% 的至少一种芳香族聚碳酸酯、1.5-25wt% 的至少一种权利要求 9 的接枝聚合物、2-20wt% 的至少一种权利要求 11 的阻燃剂、0-20wt% 的乙烯（共）聚合物和 1-20wt% 的权利要求 4 的滑石，所述组分的总量为 100。

- 20 19. 聚碳酸酯组合物，其包含 50-90wt% 的至少一种芳香族聚碳酸酯、1.5-25wt% 的至少一种权利要求 9 的接枝聚合物、2-20wt% 的至少一种权利要求 12 的阻燃剂、0-20wt% 的乙烯基（共）聚合物和 1-20wt% 的权利要求 5 的滑石，所述组分的总量为 100。

20. 一项或多项上述权利要求的聚碳酸酯组合物，其特征在于壁厚小于或等于 1.5mm 时通过 UL 94 V 测试 V-0 级。

- 25 21. 用于生产权利要求 1 的聚碳酸酯组合物的方法，其中将单个组分混合和在高温下配混。

22. 一项或多项上述权利要求的聚碳酸酯组合物用于生产任何种

类的模塑体和模塑制品的用途。

23. 由一项或多项上述权利要求的聚碳酸酯组合物生产的模塑体和模塑制品。

包含高纯度滑石的阻燃聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及用滑石填充的聚碳酸酯组合物，该组合物除了具有优异的阻燃性外，其特征在于即使在小壁厚条件下具有改进的刚性、好的耐环境应力开裂性，即耐化学品性，在加工过程中具有低的设备磨蚀和低的涂层形成（“流汁（juicing）”）。

填充或增强的 PC/ABS 模塑组合物是已知的。

10 例如，EP-A 0 391 413 描述了包含具有特殊几何性质的无机填料的 PC/ABS 模塑组合物，该模塑组合物的特征在于其具有相对低的线性热膨胀系数、在冲击载荷下的高强度以及在受热条件下的高尺寸稳定性。根据该发明，滑石和未煅烧的粘土材料作为填料。阻燃剂只是一般性地在添加剂组中被描述。

15 在 EP-A 0 452 788 中描述了包含滑石的 PC/ABS 模塑组合物，该模塑组合物的特征在于其是具有无光泽表面的材料。同样，其对阻燃剂的描述也是一般性的。

填充或增强的阻燃化 PC/ABS 模塑组合物也是已知的。

20 JP-A 0 219 9162 描述了增强的阻燃 PC/ABS 模塑组合物，其中含有含卤阻燃剂，其卤素含量为 0.5-15wt%。滑石作为可能的填料被一般性地描述。

EP-A 0 363 608 和 EP-A 0 640 655 涉及 PC/ABS 模塑组合物，其中，该组合物用低聚磷酸酯或低聚磷酸酯与单磷酸酯的混合物阻燃。一般地描述了该模塑组合物可以含有增强材料。然而，没有公开增强模塑组合物的实施例。

25 WO 99/07778 描述了增强的用有机磷化合物阻燃的 PC/ABS 模塑组合物，该组合物中的聚碳酸酯是由两种具有不同溶液粘度的芳香族聚碳酸酯的混合物构成的。通过实施例仅说明了作为填充剂的玻璃纤维的使用。其导致在模塑组合物的加工过程中不希望的设备磨蚀。WO 99/07778 公开了使用不同粘度的聚碳酸酯的特殊混合物制备的
30 PC/ABS 模塑组合物，该组合物具有较好的弹性模量、缺口试棒冲击强度以及加工性能。

在 EP-A 0 754 531 中描述了具有高 L/D 比的纤维填料的使用导致

具有各向异性性能（抗张强度、刚度、线性热膨胀系数、收缩比）的产品，其常导致不希望的后果，如挠曲、热变形等。也描述了用特殊低聚磷酸酯阻燃和用具有片状结构的填料增强的 PC/ABS 模塑组合物。具体公开了包含玻璃薄片、云母及其混合物作为填料的实施例。

- 5 没有明确提到滑石作为填料。EP-A 0 754 531 公开的所描述的模塑组合物特征在于在变化温度条件下具有低的变形，因而使其可用于高精度部件。提到的更进一步的优势是在注射模具中阻燃剂的低渗出倾向和涂层形成。

- 10 JP-A 0 731 6411 描述了 PC/ABS 模塑组合物，其中含有 1-30% 芳香族单磷酸酯阻燃剂和 1-20% 的平均粒度为 $2\mu\text{m}$ 或更小的煅烧滑石填料。该模塑组合物的特征在于其具有好的加工性、强度和在受热条件下的尺寸稳定性以及优异的阻燃性。然而，经验表明，在注射模塑加工过程中，单磷酸酯易渗出并在设备上形成不希望的涂层。

- 15 US-A 5 849 827 和 WO 99/07788 公开了阻燃热塑性模塑组合物，该组合物以聚碳酸酯为基础，其包含非常精细的无机粉末。未提到滑石。根据所述，通过加入精细的无机粉末，按照 UL 94 V 在 1.6mm 的后-燃烧时间和相关的阻燃性能得到改进。

- 20 本发明的目的在于改进薄壁、尤其是 1.5mm 及以下的制品的阻燃性（降低 UL 94 V 测试中的后-燃烧时间和滴落倾向），与此同时，提高材料的刚性，此性能对薄壁模塑制品尤其重要。此外，该模塑组合物应具有好的耐应力开裂性、好的水解稳定性、低的挠曲倾向、好的流动性、在受热条件下的尺寸稳定性和强度，和在加工过程中可忽略的设备磨蚀和可忽略的由于加工过程中阻燃剂渗出导致的涂层形成。

- 25 现已发现包含下述特殊滑石的冲击改性的聚碳酸酯组合物具有所述希望的性能。本发明组合物的性能特征尤其适合于生产薄壁模塑制品，尤其是需要可靠的阻燃性能的应用。

因此，本发明提供聚碳酸酯组合物，其包含冲击改性剂、至少一种含磷阻燃剂，和

- 30 以总组合物为基准，0.05-40 重量份、优选 0.5-30 重量份、尤其优选 1-20 重量份的尤其高纯度的滑石，该滑石中每种情况下以滑石为基准的 MgO 含量为 28-35wt%、优选 30-33wt%、尤其优选 30.5-32wt%， SiO_2 含量为 55-65wt%、优选 58-64wt%、尤其优选 60-62.5wt%。

尤其优选的滑石种类的进一步特征在于以滑石为基准的 Al_2O_3 含量低于 5wt%、优选低于 1wt%、更优选低于 0.7wt%。

优选聚碳酸酯组合物包含：

A) 至少一种芳香族聚碳酸酯，其含量为 40-98 重量份、优选 45-95 重量份、尤其优选 50-90 重量份，

B) 至少一种接枝聚合物，其含量为 0.5-50 重量份、优选 1-35 重量份、尤其优选 1.5-25 重量份，

C) 至少一种含磷阻燃剂，其含量为 0.5-40 重量份、优选 2-20 重量份，

10 D) 根据以上定义的滑石，其含量为 0.05-40 重量份、优选 0.5-30 重量份、尤其优选 1-20 重量份。

所有组份 (A-D 和任选的其它组份) 的重量份之和为 100。

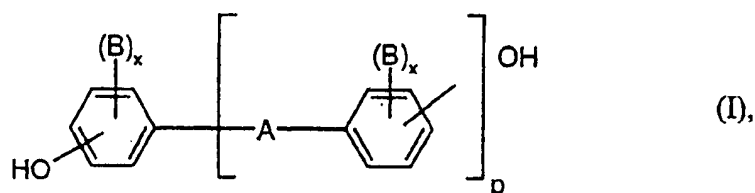
尤其优选的聚碳酸酯组合物的特征在于，在低于或等于 1.5mm 壁厚、优选 1.2mm 或更低壁厚的情况下，其通过 UL 94 V 测试中 V-0 级。

15 组份 A

适合于本发明的组份 A 的芳香族聚碳酸酯和/或芳香族聚酯碳酸酯是文献中已知的或可以通过文献中的已知方法制备 (对于芳香族聚碳酸酯的制备, 参见, 例如, Schnell, “聚碳酸酯的化学和物理 (Chemistry and Physics of Polycarbonates)”, Interscience Publishers, 20 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; 对于芳香族聚酯碳酸酯的制备, 参见, 例如 DE-OS 3 077 934)。

芳香族聚碳酸酯的制备按以下方法进行, 例如, 通过双酚与碳酸卤化物、优选光气和/或与芳香族二羧酸二卤化物、优选苯二羧酸二卤化物反应, 通过界面方法, 任选使用链终止剂例如单酚类, 和任选使用具有三或高于三官能度的支化剂例如三酚或四酚。

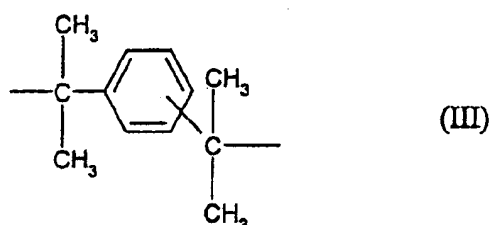
用于制备芳香族聚碳酸酯和/或芳香族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式 (I) 的化合物:



其中,

A 代表单键, C_1-C_5 -亚烷基, C_2-C_5 -(1,1)亚烷基, C_5-C_6 -(1,1)亚环烷基, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-SO_2-$, C_6-C_{12} -亚芳基, 在其上可以有稠合的其它任选包含杂原子的芳环,

5 或通式 (II) 或 (III) 的基团:



每个取代基 B 代表 C_1-C_{12} -烷基、优选甲基, 卤素、优选氯和/或溴, 取代基数 X 分别为 0、1 或 2,

10 p 代表 1 或 0 和

R^5 和 R^6 对应每个 X^1 可以独立地选择, 和相互独立地是氢或 C_1-C_6 -烷基, 优选为氢、甲基或乙基,

X^1 代表碳, 和

15 m 代表 4-7、优选 4 或 5 的整数, 条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时为烷基。

优选的二酚类是对苯二酚、间苯二酚、二羟基二酚类、双-(羟苯基)- C_1-C_5 -烷烃类、双-(羟苯基)- C_5-C_6 -环烷烃类、双-(羟苯基)醚类、双-(羟苯基)亚砷类、双-(羟苯基)酮类、双-(羟苯基)-砷类和 α, α -双-(羟苯基)-二异丙基苯类及其在环上溴代和/或氯代的衍生物。

20 尤其优选的二酚类是 4,4'-二羟联苯、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'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯基-砷和其二-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。

二酚类可以单独使用或以任何希望的混合物形式使用。

5 二酚类是文献中已知的或可以通过文献中已知方法制备。

用于制备热塑性芳香族聚碳酸酯的合适的链终止剂是,例如,苯酚、p-氯酚、p-叔丁基酚或2,4,6-三溴酚以及长链烷基酚,如DE-OS 2 842 005的4-(1,3-四甲基丁基)-酚或在烷基取代基上含有总数为8-20个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,如3,5-二-叔丁基酚、p-异辛基酚、p-叔辛基酚、p-十二烷基酚和2-(3,5-二甲基庚基)-酚和4-(3,5-二甲基庚基)-酚。使用的链终止剂的量以具体情况下使用的二酚的总摩尔量为基准一般为0.5mol%-10mol%。

所述热塑性芳香族聚碳酸酯的平均重均分子量(M_w ,例如采用离心或光散射法测量)为10,000-200,000、优选15,000-80,000。

15 热塑性芳香族聚碳酸酯可以采用已知方法进行支化,优选通过引入以使用的二酚的总量为基准为0.05-2.0mol%的具有三或超过三官能度的化合物,例如具有三个或更多酚基基团的化合物。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。对于本发明的组分A的共聚碳酸酯的制备,还可以使用1-25wt%、优选为2.5-25wt%(以使用的二酚的总量为基准)的具有羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些化合物是已知的(参见,例如,US专利3 419 634)或通过文献中的已知方法制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于例如DE-OS 3 334 782。

除了双酚A的均聚碳酸酯外,优选的聚碳酸酯是双酚A的共聚碳酸酯,其含有以二酚的摩尔总量为基准最高15mol%的二酚,该二酚不是作为优选的或尤其优选的那些被提到的,特别是2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。

用于制备芳香族聚酯碳酸酯的芳香族二羧酸二卤化物优选是以下二酸的二氯化物:间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸。

特别优选的是间苯二甲酸和对苯二甲酸的二羧酸二卤化物的混合物,其混合比为1:20-20:1。

尤其优选的聚合物 B 是, 例如, ABS 聚合物 (乳液、本体和悬浮 ABS), 如描述于例如 DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) 或在 DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) 或 Ullman, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第 19 卷 (1980), 第 280 页以下。接枝基体 B. 2 的凝胶含量为至少 30wt%、优选至少 40wt% (在甲苯中测量)。

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。

尤其合适的接枝聚合物也是 ABS 聚合物, 其是根据 US-P 4 937 285, 通过使用有机氢过氧化物和抗坏血酸引发剂体系进行氧化还原引发制备的。

由于已经知道, 接枝单体在接枝反应中并不一定完全地接枝到接枝基体上, 因此, 根据本发明, 接枝聚合物 B 也可以被理解为在接枝基体存在下通过接枝单体 (共) 聚合获得的产品和在后处理过程中获得的产品。

合适的用于聚合物 B 的 B. 2 的丙烯酸酯橡胶优选地是丙烯酸烷基酯和任选地以 B. 2 为基准最高 40wt% 的其它可聚合烯属不饱和单体的聚合物。所述优选的可聚合丙烯酸酯包括 C_1-C_8 -烷基酯, 例如, 甲基、乙基、丁基、n-辛基和 2-乙基己基酯; 卤代烷基酯, 优选卤代- C_1-C_8 -烷基酯, 例如, 氯乙基丙烯酸酯, 以及这些单体的混合物。

对于交联, 含有多于一个可聚合双键的单体可以共聚合。优选的交联单体的例子是含有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸的酯类和含有 3-12 个碳原子的不饱和一羟基醇的酯类, 或含有 2-4 个 OH 基团和 2-20 个碳原子的不饱和多醇的酯类, 例如, 乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 多不饱和杂环化合物, 例如, 三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯; 多官能乙烯基化合物, 例如, 二-和三乙烯基苯; 以及三烯丙基磷酸酯和二烯丙基邻苯二甲酸酯。

优选的交联单体是烯丙基甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯和含有至少三个烯属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类三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三丙烯酰氧基六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。以接枝基体 B. 2 为基准, 交联单体的量优选地为 0.02-5wt%、尤其 0.02-2wt%。

在聚酯碳酸酯的制备中，碳酸卤化物，优选光气，作为双官能酸衍生物被另外地共用。

除了已经提到的单酚类外，将考虑到的作为制备芳香族聚酯碳酸酯的链终止剂也可以是提到的单酚类的氯代碳酸酯和芳香族单羧酸的
5 酰氯化物，其可以任选被 C_1-C_{22} -烷基基团或卤原子取代，以及脂肪族 C_2-C_{22} -单羧酸氯化物。

在使用酚类链终止剂情况下以二酚类的摩尔数为基准，在使用单羧酸氯化物链终止剂情况下以二羧酸二氯化物为基准，在每种情况下，链终止剂的量为 0.1-10mol%。

10 芳香族聚酯碳酸酯也可以含有引入其中的芳香族羟基羧酸。

在已知的方法中，芳香族聚酯碳酸酯可以是线型的或支化的（还参见 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934）。

可以作为支化剂使用的有，例如，具有三或更高官能度的羧酸氯化物，例如，均苯三酸三氯化物、氰尿酸三氯化物、3,3'-,4,4'-二苯
15 酮-四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物或苯均四酸四氯化物，其用量为 0.01-1.0mol%（以使用的二羧酸二氯化物为基准），或具有三或更高官能度的酚类，如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-（4-羟苯基）-庚烯、2,4-二甲基-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）-苯基甲烷、2,2-双[4,4-双（4-羟苯基）-环己基]丙烷、2,4-双
20 （4-羟苯基-异丙基）酚、四-（4-羟苯基）-甲烷、2,6-双（2-羟基-5-甲基-苄基）-4-甲基酚、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，其用量以使用的二酚类为基准为 0.01-
25 1.0mol%。酚类支化剂可以同二酚类最初使用，酰氯化物支化剂可以同酸二氯化物同时加入。

在所述热塑性芳香族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可以根据所希望的进行变化。碳酸酯基团含量以酯基团和碳酸酯基团的总量为基准，优选最高 100mol%、特别是最高 80mol%、尤其优选最高
30 50mol%。芳香族聚酯碳酸酯中所含有的酯和碳酸酯在缩聚产品中可以嵌段或无规分布方式存在。

芳香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 1.20-1.32 (在 25℃测定 0.5g 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯在 100ml 二氯甲烷中的溶液)。

可以单独地或以任何希望的混合物形式使用所述芳香族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

5 组分 B

组分 B 包含一种或多种下述物质的接枝聚合物:

B.1 5-95wt%、优选 30-90wt%的至少一种乙烯基单体, 与

B.2 95-5wt%、优选 70-10wt%的一种或多种接枝基体, 其玻璃化转变温度<10℃、优选<0℃、尤其优选<-20℃。

10 接枝基体 B.2 一般具有的平均粒度(d_{50} 值)为 0.05-10 μm 、优选 0.1-5 μm 、尤其优选 0.2-1 μm 。

单体 B.1 优选是以下物质的混合物:

15 B.1.1 50-99 重量份的乙烯基芳香族化合物和/或在环上被取代的乙烯基芳香族化合物(例如, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 和

20 B.1.2 1-50 重量份的乙烯基氯化物(不饱和腈, 例如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸(C_1-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(例如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)的衍生物(例如酞类和酞亚胺类)。

优选的单体 B.1.1 选自以下的至少一种单体: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯; 优选的单体 B.1.2 选自以下的至少一种单体: 丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯。

尤其优选的单体是 B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

25 用于接枝聚合物 B 的适合的接枝基体 B.2 是, 例如, 二烯烃橡胶类, EP(D)M 橡胶类, 即基于乙烯/丙烯和任选的二烯烃的那些、丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯、聚硅氧烷、氯丁二烯和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。

30 优选的接枝基体 B.2 为二烯烃橡胶类(例如基于丁二烯、异戊二烯等)或二烯烃橡胶类的混合物或二烯烃橡胶类的共聚物或与其它可共聚单体(例如, 根据 B.1.1 和 B.1.2)的混合物, 条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度低于<10℃、优选<0℃、尤其优选<-10℃。

尤其优选纯的聚丁二烯橡胶。

在使用含有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体情况下，限制其用量低于接枝基体 B.2 的 1wt%是有利的。

用于接枝基体 B.2 的制备，除丙烯酸酯外，优选的“其它”可任选使用的可聚合烯属不饱和单体是，例如，丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基
5 苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 C_1-C_6 -烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。作为接枝基体 B.2 的优选的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少 60wt%的乳液聚合物。

其它合适的 B.2 的接枝基体是具有接枝活性点的硅橡胶，如 DE-OS
3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539
10 中描述的。

接枝基体 B.2 的凝胶含量在 25℃于合适的溶剂中测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977)。

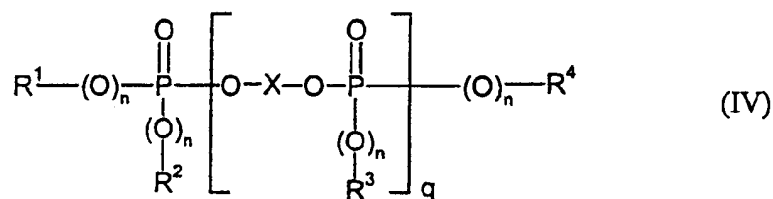
平均粒度 d_{50} 是这样的直径，在高于或低于该直径的每种情况下存
15 在 50wt%的粒子。其可以通过超离心方法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250(1972), 782-1976)。

组分 C

本发明范围内的含磷阻燃剂优选选自以下物质：单体的和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺和磷腈，选自这些物质中的一种或几种的
20 多组分混合物作为阻燃剂也是可能的。也可以单独地或与其它磷化合物以任何希望的混合形式使用其它未特别提到的磷化合物。

优选使用无卤的磷化合物。

优选的单体的和低聚的磷酸酯和膦酸酯是通式 (IV) 的磷化合物：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地是任选卤代的 C_1-C_8 -烷基、或 C_5-C_6 -环烷基、 C_6-C_{20} -芳基或 C_7-C_{12} -芳烷基，其任选被烷基、优选 C_1-C_4 -烷基和/或被卤素、优选氯、溴取代，

取代基数 n 相互独立地是 0 或 1,

q 代表 0-30, 和

X 代表含有 6-30 个碳原子的单-或多环芳香族基团, 或含有 2-30 个碳原子的线型或支化的脂肪族基团, 其可被 OH-取代和包含最多 8 个醚键。

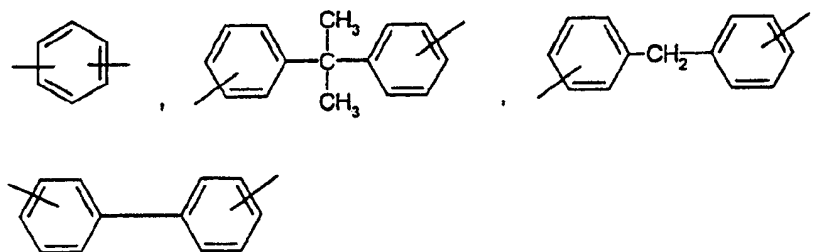
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地优选 C_1 - C_4 -烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 -烷基。芳香族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以依次被卤素和/或烷基、优选氯、溴和/或 C_1 - C_4 -烷基取代。尤其优选的芳基基团是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基及其相应的溴代和氯代衍生物。

X 在通式 (IV) 中, 优选地代表含有 6-30 个碳原子的单-或多环芳香族基团。其优选衍生自通式 (I) 的二酚类。

通式 (IV) 中每个取代基数 n , 相互独立地, 可以是 0 或 1; n 优选为 1。

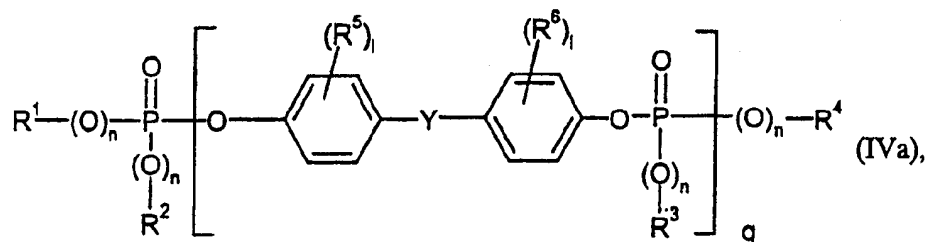
q 代表 0-30 的值。当使用通式 (IV) 的各种组分的混合物时, 这类混合物可以优选地具有的数均 q 为 0.3-20、尤其优选 0.5-10、特别是 0.5-6。

X 尤其优选地是



或其氯代或溴代衍生物; X 尤其衍生自间苯二酚、对苯二酚、双酚 A 或 4,4'-二羟基联苯。 X 尤其优选衍生自双酚 A。

现已证明使用通式 (IVa) 的低聚磷酸酯是尤其有利的:



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 和 n 如上述定义，

取代基数 1 相互独立地是 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2，

q 是 0.3-20、优选 0.5-10、尤其是 0.5-6，

5 R^5 和 R^6 相互独立地是 C_1 - C_4 -烷基、优选甲基，和

Y 代表 C_1 - C_7 -(1,1) 亚烷基、 C_1 - C_7 -亚烷基、 C_5 - C_{12} -亚环烷基、 C_5 - C_{12} -(1,1) 亚环烷基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-，优选 C_1 - C_7 -(1,1) 亚烷基、尤其是异亚丙基或甲基。

10 使用这种磷化物的组合物显示尤其高的耐应力开裂性和水解稳定性和在注射模塑加工过程中尤其低的形成涂层的倾向。此外，使用这些阻燃剂可以获得尤其高的受热时的尺寸稳定性。

尤其优选使用衍生自双酚 A 的通式 (IVa) 的那些化合物。

根据本发明，作为组分 C 使用的可以是单磷酸酯 ($q=0$)、低聚磷酸酯 ($q=1-30$) 或单-与低聚磷酸酯的混合物。

15 通式 (IV) 的单磷化合物尤其是三丁基磷酸酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、二苯基甲苯基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲苯基磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯、卤代芳基磷酸酯类、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、三苯基氧化膦或三
20 甲苯基氧化膦。

组分 C 的通式 (IV) 的磷化合物是已知的 (参见，例如，EP-A 363 608，EP-A 640 655) 或可以通过已知方法 (例如 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第 18 卷，第 301 页以下，1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 12/1
25 卷，第 43 页; Beilstein 第 6 卷，第 177 页) 的类似方式制备。

平均 q 值可以通过选用合适的方法 (气相色谱 (GC)、高压液相色谱 (HPLC)、凝胶渗透色谱 (GPC)) 测定磷酸酯混合物的组成 (分子量分布) 来确定，并根据测试结果计算 q 的平均值。

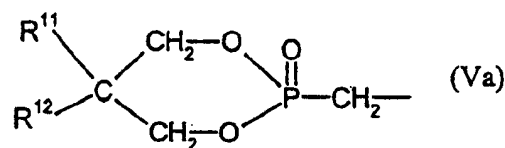
膦酸酯胺优选是通式 (V) 的化合物：

30



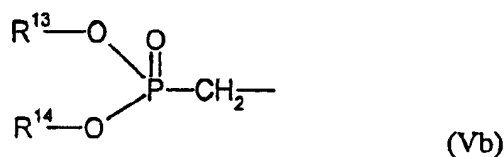
其中

A 代表通式为 (Va) 的基团



或 (Vb)

5



R^{11} 和 R^{12} 相互独立地是未取代或取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -烷基或未取代或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -芳基,

10 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地是未取代或取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -烷基或未取代或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -芳基, 或

R^{13} 和 R^{14} 共同代表未取代或取代的 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ -亚烷基,

y 代表数字 0、1 或 2, 和

取代基 B^1 分别独立地是氢, 任选卤代的 $\text{C}_2\text{--C}_8$ -烷基, 未取代或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -芳基。

15 取代基 B^1 优选分别独立地是氢、乙基、正或异丙基, 其可被卤素取代; $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -芳基、尤其是苯基或萘基, 其可以是未取代的或被 $\text{C}_1\text{--C}_4$ -烷基和/或卤素取代。

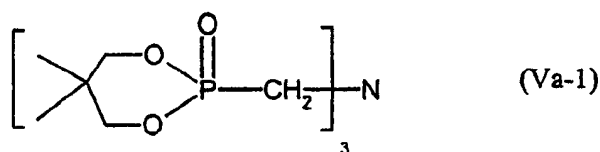
在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的烷基相互独立地优选是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、戊基或己基。

20 在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的取代烷基相互独立地优选是被卤素取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -烷基、尤其是单-或二取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、戊基或己基。

25 在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -芳基相互独立地优选是苯基、萘基或联萘基, 尤其是 o-苯基、o-萘基、o-联萘基, 其可被卤素取代 (一般是单-、二-或三取代)。

R^{13} 和 R^{14} 可以与它们直接连接的氧原子和磷原子形成环状结构。下述为优选的例子: 通式为 (Va-1) 的 5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基三

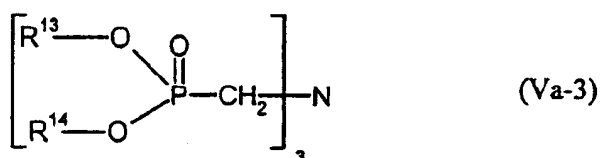
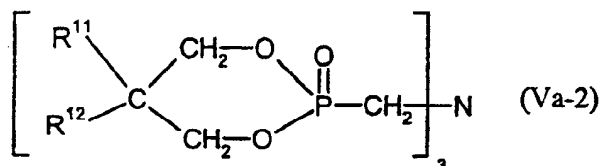
(1,3,2-dioxaphosphorinane-甲烷) 氨基-2,2',2''-三氧化物:



(试验产品 XPM 1000, Solutia Inc., St. Louis, USA)

- 5 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-丁基-N[(5,5-二甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲基]-5,5-二甲基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲基]-5,5-二甲基-N-苯基, P,2-二氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N,N-二丁基-5,5-二甲基-, 2-氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲基]-N-乙基-5,5-二甲基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-丁基-N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲基]-5,5-二氯甲基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲基]-5,5-二氯甲基-N-苯基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N,N-二-(4-氯丁基)-5,5-二甲基-2-氧化物; 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-基)甲烷]-N-(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-, P,2-二氧化物。
- 10
- 15
- 20

还优选通式 (Va-2) 或 (Va-3) 的化合物



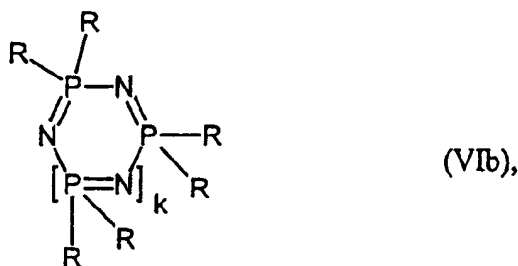
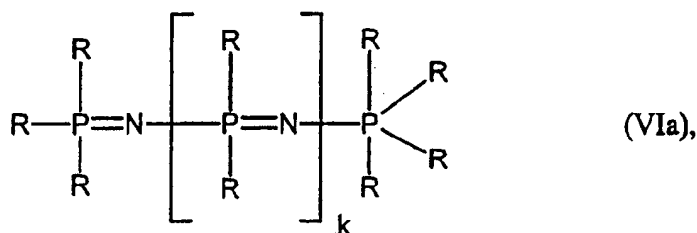
其中

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 如上述定义。

通式 (Va-2) 和 (Va-1) 的化合物是尤其优选的。

膦酸酯胺的制备描述于例如 US 专利说明书 5,844,028。

5 膦腈是通式为 (VIa) 和 (VIb) 的化合物:



其中

10 每个基团 R 是相同或不同的, 并且代表氨基、 C_1 - C_8 -烷基或 C_1 - C_8 -烷氧基, 其每个可任选地被卤代、优选地被氟卤代, C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、优选苯基或萘基, C_6 - C_{20} -芳氧基、优选苯氧基、萘氧基, 或 C_7 - C_{12} -芳烷基、优选苯基- C_1 - C_4 -烷基, 其每个任选地被烷基、优选 C_1 - C_4 -烷基和/或被卤素、优选氯和/或溴取代,

k 代表 0 或 1-15 的数、优选 1-10 的数。

15 下面是提到的例子:

丙氧基膦腈、苯氧基膦腈、甲基苯氧基膦腈、氨基膦腈和氟代烷基膦腈。

苯氧基膦腈是优选的。

可以单独地或以与其它含磷阻燃剂混合物的形式使用膦腈。

20 通式 (VIa) 和 (VIb) 中的 R 可以总是相同的, 或两个或多个基团是不同的。

膦腈和其制备描述于, 例如, EP-A 728 811、DE-A1 961 688 和

WO 97/40092 中。

可以单独地使用阻燃剂或以与其它的任意希望的混合物形式使用或以与其它阻燃剂的混合物形式使用。

组分 D

5 滑石理解为自然存在的或合成制备的滑石。

纯滑石的化学式为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 因此, MgO 的含量为 31.9wt%、 SiO_2 含量为 63.4wt%、化学键合的水的含量为 4.8wt%。其是具有层状结构的硅酸盐。

10 自然产生的滑石材料一般不具备上述理想组成, 因为其不纯, 其中镁被其它元素部分替代, 硅被例如铝部分替代, 和/或其它矿物质如白云石、菱镁矿和绿泥石共生。

在本发明范围内的滑石的具体种类的特征在于其尤高的纯度, 特征在于 MgO 的含量为 28wt%-35wt%、优选 30wt%-33wt%、尤其优选 30.5wt%-32wt%, 和 SiO_2 含量为 55wt%-65wt%、优选 58wt%-64wt%、
15 尤其优选 60wt%-62.5wt%。优选的滑石的种类的进一步特征在于 Al_2O_3 的含量低于 5wt%、尤其优选低于 1wt%、尤其低于 0.7wt%。

符合该定义的商业上可得的滑石的种类是, 例如, Naintsch A3, A7, A10, A30 和 Naintsch Prever M30, 来自 Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Austria), 和 Finntacl M05SL, M03 和 M20SL 类型, 其
20 由 Omya GmbH (Cologne) 出售。

不在本发明范围内的滑石种类是, 例如, Naintsch SE-Standard、Naintsch SE-Super、Naintsch SE-Micro 和 Naintsch ST 10、15、20、30 和 60, 所有均由 Naintsch Mineralwerke GmbH 出售。

根据本发明, 使用精细研磨种类的滑石是尤其有利的, 其平均最大粒子尺寸 $d_{50} < 20 \mu\text{m}$ 、优选 $< 10 \mu\text{m}$ 、尤其优选 $< 5 \mu\text{m}$ 、更尤其优选 $< 2.5 \mu\text{m}$ 。通过使用这类精细类型的滑石, 尤其可以获得改善的 (缺口试样) 冲击强度, 而没有削弱原有的性能 (阻燃性、刚性、流动性、耐应力开裂性等)。

可以对滑石进行表面处理, 例如, 硅烷化, 以保证与聚合物较好的相容性。考虑到模塑组合物的加工和制备, 使用紧密滑石也是有利的。
30 的。

其它添加剂 E

本发明的组合物可以含有抗滴落剂，优选氟化聚烯烃 E.1，其含量以总组合物为基准最高 3 重量份、优选 0.01-1 重量份。

氟化聚烯烃通常是已知的（参见，例如，EP-A 640 655）。商业上可得到的产品是，例如，来自 DuPont 的 Teflon® 30 N。

- 5 所述氟化聚烯烃也可以氟化聚烯烃乳液与接枝聚合物 B) 乳液或优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物乳液的凝聚混合物的形式使用，所述乳液形式的氟化聚烯烃与接枝聚合物或共聚物乳液混合，随后进行凝聚。

- 10 所述氟化聚烯烃也可以与接枝聚合物 B) 或优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物的预-配混物的形式使用。所述氟化聚烯烃以粉末形式与接枝聚合物或共聚物的粉末或粒子混合，然后在熔融状态配混，温度通常为 208-330℃，在传统设备如内捏和机、挤出机或双螺杆中进行。

- 15 所述氟化聚烯烃也可以母料的形式使用，其是在氟化聚烯烃的水分散体存在下通过至少一种单烯不饱和单体的乳液聚合制备的。优选的单体组分是苯乙烯、丙烯腈和其混合物。所述聚合物是以酸沉淀和后续干燥后的可倾倒粉末形式使用的。

所述凝聚物、预-配混物和母料中氟化聚烯烃的固含量通常为 5-95wt%、优选地为 7-60wt%。

本发明的组合物还可以包含其它聚合物。

- 20 优选的合适的乙烯基（共）聚合物（E.2）中，至少一种单体选自下列化合物：乙烯基芳香族化合物、乙烯基氰化物（不饱和腈）、（甲基）丙烯酸（C₁-C₈）-烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物（例如酸酐和酰亚胺）。尤其合适的是以下物质的（共）聚合物：

- 25 E.2.1 50-99 重量份、优选 60-90 重量份的乙烯基芳香族化合物和/或环上取代的乙烯基芳香族化合物，例如，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯苯乙烯和/或甲基丙烯酸（C₁-C₈）-烷基酯，例如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯，和

- 30 E.2.2 1-50 重量份、优选 10-40 重量份的乙烯基氰化物（不饱和腈），例如，丙烯腈和甲基丙烯腈和/或（甲基）丙烯酸（C₁-C₈）-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（例如，马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺）的衍生物（例如，酸酐和酰亚胺）。

所述(共)聚合物 E.2 是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的。

尤其优选的是 E.2.1 苯乙烯和 E.2.2 丙烯腈的共聚物。

E.2 的(共)聚合物是已知的,并可以通过自由基聚合、尤其是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合制备。组分 E.2 的(共)聚合物的分子
5 重量 M_w (重均,通过光散射或沉淀法测定)优选为 15,000-200,000。

同样合适的是如 EP-A-841 817 中所描述的聚对苯二甲酸亚烷基酯 (E.3)。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯是由对苯二甲酸和/或其反应性衍生物(例如,其二烷基酯)和乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的,和那些
10 聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

本发明的组合物优选包含乙烯基(共)聚合物、聚对苯二甲酸亚烷基酯或其混合物,其含量以总组合物为基准最高 30wt%、优选最高 15wt%。

本发明的模塑组合物可以包含至少一种其它的常规添加剂,例如,抗滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、着色剂和颜料以及除滑石外的填料和增强剂。
15

包含上述组分和任选的添加剂的本发明模塑组合物是通过下述方法制备的:以已知的方式将各组分混合,然后在传统设备如内捏和机、挤出机和双螺杆中在 200℃-300℃ 的温度下将其熔融配混或熔融挤
20 出。

单独组分可以按已知的方式连续或同时混合,在约 20℃ (室温)或较高温度下进行。

由于其优异的阻燃性和其好的其它性能,如 ESC 行为(耐应力开裂)、刚性、受热下的尺寸稳定性、流动性和低挠曲性,因此本发明的热塑性模塑组合物适合于生产任何种类的模塑体,尤其是在阻燃性
25 方面提高要求的薄壁部件。

所述模塑体可以通过例如注射模塑或挤出生产。可以生产的模塑体的例子有:任何类型的流延部件,例如,民用用具,如榨汁机、咖啡机、混合器;办公设备,例如监测器、(便携)计算机、打印机和
30 复印机。其它可能的应用领域是覆盖板材和用于建筑领域的电器安装通道,以及汽车领域的部件。所述模塑组合物也可以用于电器工程领域中,如开关、插座和线路板。

本发明也涉及组合物的制备方法，组合物在模塑体生产中的用途和模塑体本身。

实施例

组分 A-1

- 5 以双酚 A 为基础的聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.28，该粘度在 25℃、浓度为 0.5g/100ml 的氯甲烷溶液中测试。

组分 A-2

与组分 A-1 相同，但其相对溶液粘度为 1.20。

组分 A-3

- 10 与组分 A-1 相同，但其相对溶液粘度为 1.25。

组分 B-1

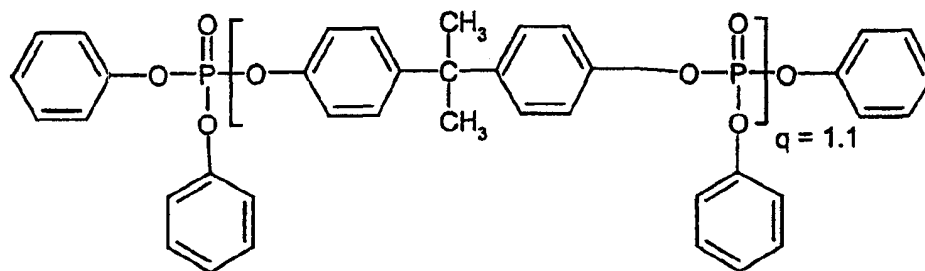
通过乳液聚合制备的接枝聚合物，其是 45 重量份的比例为 72:28 苯乙烯和丙烯腈与 55 重量份的颗粒交联聚丁二烯橡胶（平均粒子直径 $d_{50}=0.3-0.4\ \mu\text{m}$ ）的接枝聚合物。

- 15 组分 B-2

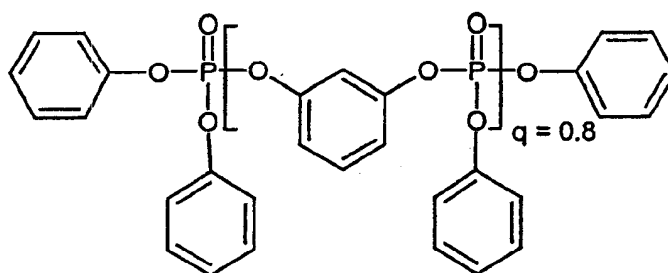
83 重量份的比例为 75.5 的苯乙烯和丙烯腈共聚物与 24.5 重量份的交联聚丁二烯-苯乙烯橡胶的接枝聚合物，交联聚丁二烯-苯乙烯橡胶的苯乙烯含量为 10%，通过本体聚合制备（平均粒子直径 $d_{50}=0.5\ \mu\text{m}$ ）。

- 20 组分 C

C.1 双酚-A-基磷酸酯



C.2 间苯二酚-基磷酸酯



为了确定平均 q 值, 采用 HPLC 首先确定低聚磷酸酯的比例:

- 5 柱子类型 LiChrosorp RP-8
 洗脱液级分 丙酮腈/水 50:50-100:0
 浓度 5mg/ml

10 采用已知方法通过单个组分(单-和低聚-磷酸酯)的比例确定数量权重均值。

组分 D

D.1 Naintsch Prever M30 来自 Naintsch Mineralwerke GmbH(Graz, Austria)的滑石, 其 MgO 的含量为 31.2wt%、 SiO_2 含量为 62.5wt%和 Al_2O_3 的含量为 0.7wt%。

15 D.2 Finntalc M05SL, 来自 Mondo Minerals Oy(Helsinki, Finland)的滑石, 由 Omya GmbH(Cologne)出产, 其 MgO 的含量为 31wt%、 SiO_2 含量为 61wt%和 Al_2O_3 的含量为 0.3wt%。

D.3 Finntalc M20SL, 来自 Mondo Minerals Oy 的滑石, 其 MgO 的含量为 31wt%、 SiO_2 含量为 61wt%和 Al_2O_3 的含量为 0.3wt%。

20 D.4 Naintsch A3, 来自 Naintsch Mineralwerke GmbH 的滑石, 其 MgO 的含量为 31.5wt%、 SiO_2 含量为 62.0wt%和 Al_2O_3 的含量为 0.4wt%。

D.5 Naintsch SE-Super, 来自 Naintsch Mineralwerke GmbH 的滑石, 其 MgO 的含量为 22wt%、 SiO_2 含量为 17wt%和 Al_2O_3 未测定。

25 D.6 Naintsch ST10, 来自 Naintsch Mineralwerke GmbH 的滑石, 其 MgO 的含量为 30wt%、 SiO_2 含量为 48wt%和 Al_2O_3 的含量为 10.5wt%。

指定化学组成的数据为厂商数据。通过文献中的已知方法进行分析（例如通过 X-射线荧光光谱法或原子吸收光谱或量热法）。

组分 E-1

- 5 聚四氟乙烯乳液是通过接枝聚合物（组分 B）含水乳液与四氟乙烯聚合物乳液的混合物进行共沉淀制备的。在凝聚物中接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 E 的重量比为 90wt%:10wt%。所述四氟乙烯聚合物乳液中固含量为 60wt%，平均 PTFE 粒子直径为 0.05-0.5 μm 。接枝聚合物乳液中固含量为 34wt%，平均胶乳粒子直径为 0.3-0.4 μm 。

E-1 的制备

- 10 将四氟乙烯聚合物（来自杜邦的 Teflon 30N）乳液与接枝聚合物 B 混合，并用以聚合物固体为基准为 1.8wt%的酚类抗氧化剂稳定化。在 85-95℃条件下，用 MgSO_4 （Epsom 盐）水溶液和乙酸在 pH 为 4-5 下将混合物凝聚，然后过滤并清洗直到实际上不含电解质，通过离心脱除大部分水，然后在 100℃干燥成粉末。然后，可以将所述粉末与其它组
- 15 分在所述设备中进行混合。

组分 E-2

Blendex 449: General Electric Plastics 制备的 PTFE，其含有 50wt%的 PTFE 和 50wt%的 SAN 共聚物。

组分 E-3

- 20 苯乙烯/丙烯腈共聚物，其苯乙烯/丙烯腈的比例为 72:28、特性粘度为 0.55dl/g（在 20℃的二甲基甲酰胺中测定）。

组分 E-4

亚磷酸盐稳定剂。

组分 E-5

- 25 季戊四醇四硬脂酸酯作为脱模剂。

本发明模塑组合物的制备和测试

将组分 A-E 在 3 升的捏合机中混合。在 Arburg 270E 注射-模塑机中在 240℃条件下生产模塑体。

- 30 用 80×10×4mm 的棒料测试应力开裂行为。使用的测试介质为 60vol%的甲苯和 40vol%的异丙醇混合物。通过圆弧模板将试样预延伸（预延伸 1.2-2.4%），并在室温条件下将试样在测试介质中存放 5 分钟。

所述应力开裂行为通过挠曲伸长率来确定,其指在测试介质中在 5 分钟的暴露时间内棒料断裂至少所必需的挠曲伸长率。

根据 UL 94 V 测定厚度为 1.2mm 的棒料来确定阻燃性。

根据 ISO 527/DIN 53 457 测定拉伸模量。

5

表1
组成和性能

实施例/组分		1	2	3	4	5	C1*	C2*
A1		32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3
A2		32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3
A3								
B1		8.6	8.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
C1								
C2		10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
D1		10.0						
D2			10.0	10.0				
D3					10.0			
D4						10.0		
D5							10.0	
D6								10.0
E1				4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
E2		0.8	0.8					
E3		4.6	4.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
E4		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E5		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
性能:								
弹性模量 ESC	[GPa] 断裂挠曲伸长 [%]	4.0 2.4	4.0 2.2	4.0 2.2	3.9 >2.4	4.0 2.0	3.1 2.0	3.5 2.4
UL94V在 1.2 mm	级别 (总后-燃烧时间)	V0 (19 s)	V0 (11 s)	V0 (35 s)	V0 (8 s)	V0 (13 s)	V2 (81 s)	V1 (61 s)

* 对比测试

表1 (续)

实施例/组分	6	7	8	9	10	11	12	C3*	13	C4*	14	15
A1	34.8	35.8	36.8	27.3	31.6	26.7			32.8	33.1	31.3	30.3
A2	34.8	35.8	36.8	27.3	31.6	26.7			32.8	33.1	31.3	30.3
A3							64.9	67.0				
B1	5.0	5.0	5.0	8.6	4.9	4.9	6.5	6.7	7.1	7.2		2.0
B2												
C1											19.9	19.9
C2	10.9	10.9	10.9	10.9	12.8	12.8	14.0	14.4	15.1	15.3	14.0	14.0
D1												
D2	5.0	3.0	1.0	20.0	9.8	19.6	3.0		1.0			
D3												
D4											2.0	2.0
D5												
D6												
E1	4.0	4.0	4.0		3.9	3.9	4.6	4.7	4.6	4.7		
E2				0.8							1.0	1.0
E3	5.0	5.0	5.0	4.6	4.9	4.9	6.5	6.7	6.1	6.1		
E4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
性能:												
弹性模量 ESC	3.4 2.2	3.1 2.2	2.8 1.8	5.5 2.4	3.9 2.4	5.4 1.8	2.9 >2.4	2.6 2.2	2.8 2.4	2.5 2.0	n.b. 2.2	n.b. 2.2
UL94V在 1.2 mm	V0 (19 s)	V0 (27 s)	V0 (43 s)	V0 (36 s)	V0 (27 s)	V0 (30 s)	V0 (23 s)	V2 (56 s)	V0 (42 s)	V2 (68 s)	V0 (17 s)	V0 (44 s)

n.b. = 未断裂

从表 1 可见,通过使用高纯度滑石(实施例 1-5),改善了壁厚为 1.2mm 制品的阻燃性(降低后-燃烧时间以及降低滴落倾向),并且比相同浓度条件下使用其它种类的滑石(对比例 1 和 2)具有更高的弹性模量。在壁厚为 1.2mm 情况下,只有使用高纯度滑石,才能在 UL 94 V 测试中获得 V-0 级。所述模塑组合物进一步的特征在于不寻常的好的耐应力开裂。使用的 PTFE 制剂的性能对那些性能(实施例 2 和 3)只有忽略不计的影响。发现了使用各种含磷阻燃剂的效果。

随着滑石浓度的增加,后-燃烧时间在某种范围内最初加速降低,其依赖于组合物和阻燃剂(实施例 3 和 6-8)的性能。弹性模量随着滑石含量的增加线性增加,在使用高纯度类型滑石情况下,每添加 1wt% 的滑石,弹性模量增加达 0.15GPa,然而,当使用其它类型的滑石时(对比例 1 和 2),弹性模量的增加明显较小。

即使使用非常低的滑石含量,例如 1wt%,与不同含磷阻燃剂混合使用,在壁厚为 1.2mm 情况下在 UL 94 V 测试中获得 V-0 级是可能的,并且 ESC 行为(实施例 7、8、12 和 13)得到明显改善。实施例 12 与对比例 3 或实施例 13 与对比例 4 的比较显示滑石对所述模塑组合物的阻燃性(后-燃烧时间和滴落倾向)和耐应力开裂性和刚性的正面影响。通过使用低浓度滑石,例如,1wt%-5wt%,制备具有优异阻燃性、增加的刚性 with 高强度之间的平衡以及非常好的 ESC 行为的模塑组合物是可能的。

与各种含磷阻燃剂混合使用,还在高滑石含量情况下,例如 10wt%-20wt%(例如实施例 9 和 11),壁厚为 1.2mm 情况下在 UL 94 V 测试中获得了 V-0 级。那些具有高滑石含量的模塑组合物的特征在于其优异的阻燃性和尤其高的刚性,而同时令人惊奇地具有高强度。

如果使用 C.1(双酚-A-基磷酸酯)作为含磷阻燃剂,与使用间苯二酚-基磷酸酯(C.2)比较,可获得尤其好的 ESC 行为,尤其是在低滑石含量情况下,例如,小于或等于 3%(实施例 7 和 8 和 12 和 13)。然而,即使在使用间苯二酚-基磷酸酯(C.2)的情况下,通过添加滑石(实施例 7 和 8),ESC 行为也可获得改善。

当只使用一种聚碳酸酯和当使用不同溶液粘度的几种聚碳酸酯的混合物时(实施例 7、8、12 和 13),均可看到特殊滑石对阻燃性的所述的正面影响。

当使用本体 ABS (实施例 14) 或使用本体与乳液 ABS 的混合物 (实施例 15) 作为冲击改性剂时, 也可看到所述的影响。