

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813200.4

[43]公开日 2001 年 12 月 12 日

[11]公开号 CN 1326487A

[22]申请日 1999.11.2 [21]申请号 99813200.4 [30]优先权 [32]1998.11.13 [33]DE [31]19852404.8 [32]1998.11.13 [33]DE [31]19852405.6 [32]1998.11.13 [33]DE [31]19852406.4 [86]国际申请 PCT/EP99/08357 1999.11.2 [87]国际公布 WO00/29483 德 2000.5.25 [85]进入国家阶段日期 2001.5.11 [71]申请人 拜尔公司 地址 德国莱沃库森 [72]发明人 W·埃贝尔特 K·罗伊特尔 K·霍恩 T·弗里茨 K·贝尔格 D·雅恩 R·胡芬	[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 钟守期 权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页
---	--

[54]发明名称 不含氯和溴的阻燃聚碳酸酯模塑组合物

[57]摘要

本发明涉及玻璃纤维增强阻燃聚碳酸酯模塑组合物,其中含有带有环氧基团的耐火剂,任选地还含有其它耐火剂、防滴剂和其它常用于聚碳酸酯的添加剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 阻燃聚碳酸酯模塑组合物, 含有
 - a) 60-96.95 份 (重量) 的芳香族 (共) 聚碳酸酯,
 - b) 3-40 份 (重量) 的玻璃纤维,
 - 5 c) 各 0.05-4.0 份 (重量) 的含有甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸缩水甘油酯组分的 (共) 聚合物, 或含有环氧末端基团的 (共) 聚合物, 或含有环氧基团的羧酸酯,
 - d) 0-2.0 份 (重量) 的有机磺酸盐。
2. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物, 含有由下述物质 (共) 聚合得到的 (共) 聚合物 c):
 - 10 (1) 1-100% (重量) 的丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物,
 - (2) 0-99% (重量) 的其它烯键式不饱和单体。
3. 根据权利要求 2 的聚碳酸酯模塑组合物, 含有由下述混合物 (共) 聚合得到的 (共) 聚合物 c):
 - 15 (1) 10-60 份 (重量) 的丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物,
 - (2) 10-40 份 (重量) 的甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯或其混合物,
 - 20 (3) 10-40 份 (重量) 的丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯或其混合物,
 - (4) 10-30 份 (重量) 的苯乙烯。
4. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物, 其中作为组分 c) 的是由天然不饱和甘油酯环氧化得到的羧酸酯。
5. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物, 其中作为组分 c) 的是环氧化亚麻子油或环氧化豆油。
 - 25 6. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物, 含有作为 (共) 聚醚 c) 的带有 (1, 1-) 亚烷基基团的聚醚, 其亚烷基基团含 2-18 碳原子。
 7. 根据权利要求 1 或 6 的聚碳酸酯模塑组合物, 其中 (共) 聚醚 c) 含有多于两个的末端基团。
 8. 根据权利要求 1、6 或 7 的聚碳酸酯模塑组合物, 其中 (共) 聚醚 c) 含有缩水甘油基末端基团。
 9. 根据权利要求 1 至 8 任一项的聚碳酸酯模塑组合物, 含有作为

有机磺酸盐 d) 的通式 (IV) 的化合物



其中

R 代表任选被氟代的 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 烷基芳基或芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$

5 芳基, 和

Z 代表 Li、Na、K 或 NH_4 。

10. 制备权利要求 1 至 9 中至少一项的聚碳酸酯模塑组合物的方法, 其中将组分 a) 至 d) 及任选的其它添加剂混合, 并在 260-360 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在熔体状态混炼。

10 11. 制备权利要求 1 至 9 中至少一项的聚碳酸酯模塑组合物的方法, 其中将组分 a) 至 d) 及任选的其它添加剂混合, 并在 250-320 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在熔体状态挤出。

12. 制备权利要求 1 至 9 中至少一项的聚碳酸酯模塑组合物的方法, 其中将溶解在供聚碳酸酯用的溶剂中的 (共) 聚碳酸酯 a), 与
15 其它组分 b)、c) 和 d) 以及任选的其它添加剂混合, 然后除去溶剂。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中溶剂的去除是通过蒸发使聚碳酸酯溶液浓缩实现的。

14. 由权利要求 1 至 8 任一项的聚碳酸酯模塑组合物生产的模塑制品。

20 15. 权利要求 1 至 8 任一项的聚碳酸酯模塑组合物在生产阻燃注射模塑制品和挤出制品方面的用途。

说明书

不含氯和溴的阻燃聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及玻璃纤维增强的阻燃聚碳酸酯模塑组合物，其中含有带有环氧基团的阻燃剂，任选地还含有其它阻燃剂、防滴剂和其它常用于聚碳酸酯的添加剂。

根据美国保险业实验室公告 94 (Underwriters Laboratories Inc., Bulletin 94) 的“材料分类燃烧试验”(以下称之为 UL 94)，玻璃纤维增强的聚碳酸酯的 $127 \times 12 \times 1.6\text{mm}$ ($1/16''$) 试样，只满
10 足阻燃分类 V-1 或 V-2 的要求。

只有通过添加适当的阻燃剂，如芳香族或脂肪族的磺酸盐，任选地与其它阻燃性添加剂并用，才能使厚度为 3.2mm 和 1.6mm 的试样满足 UL 94 阻燃分类 V-0 的要求。

在专利和其它出版物中，描述了大量用于玻璃纤维增强的聚碳酸
15 酯的阻燃性添加剂。例如在 US-A 3 933 734 和 US-A 3 940 366 中描述了芳香族磺酸盐的使用。这类阻燃剂的缺点是，对于薄的样条，不是总能使之达到阻燃分类 V-0，并且作为离子盐，这些添加剂倾向于催化聚碳酸酯中的酯基转移反应和分解反应。

添加碱金属盐生产阻燃聚碳酸酯的方法是久为人知的(例如 DE-
20 OS 1 930 257 和 US-A 3 775 367、DE-OS 2 049 358 和 US-A 3 836 490、DE-OS 2 149 311 和 GB-PS 1 370 744)。

DE-OS 25 35 261 公开了生产阻燃聚碳酸酯的方法，其中加入的是与硅氧烷并用的有机碱金属盐或有机碱土金属盐或其混合物。

EP-A 392 252 也公开了阻燃聚碳酸酯产品，其阻燃性添加剂是碱
25 金属和碱土金属盐以及硅氧烷。

其中所描述的齐聚或聚合的硅氧烷，即使剂量很小，也会导致明显的不相容性结果。此外，当使用齐聚或聚合的硅氧烷时，已知由于断裂反应在成品部件中会形成挥发性的环化硅氧烷，并且能够引起电器触点的损坏。

30 含有有机碱金属盐、有机碱土金属盐或其混合物以及碱金属或碱土金属的卤化物或有机卤化物的阻燃聚碳酸酯可见于 DE-OS 27 44 016。另外，这类聚碳酸酯可以含有能够改善阻燃性的硅氧烷。

其中所描述的齐聚或聚合的硅氧烷，只有当其与有机卤化物并用时才有效果。如果单独与盐并用，将导致耐火性能下降。

DE-OS 29 18 882 和 DE-OS 29 18 883 描述了阻燃热塑性塑料混合物，其中含有有机卤化物、碱金属或碱土金属盐和防滴剂。

5 所有这些混合物都含有氯化物或溴化物。然而，特别是因为环境保护的原因，对不含氯化物或溴化物的产品有增加的需求。

JP-A 60/149658 公开了一类聚碳酸酯树脂，其中含有磷酸钾、芳香族亚磷酸酯、硅化合物和玻璃纤维。这类聚碳酸酯具有改善的阻燃性。所列举的硅化合物有 $\text{CH}_3\text{-Si-(O-壬基)}$ 。

10 JP-A 60/186559 中的聚碳酸酯树脂含有磷酸钾、芳香族亚磷酸酯、4,4-二羟基二苯基烷的齐聚物和有机硅化合物。这类聚碳酸酯树脂具有阻燃性。所列举的硅化合物有甲基三(仲)辛氧基硅烷、四壬基硅酸酯、四(十三烷基)硅酸酯。

15 上述文献说明了有机磷酸钾与酯基转移反应催化剂(亚磷酸酯)并用是获得阻燃性所必须的。如果没有酯基转移反应催化剂，就不会获得满意的效果。

然而已知，酯基转移反应催化剂，特别是亚磷酸盐或酯，对聚碳酸酯有不利影响。尤其是它们损害其耐水解性，并且由于释放磷酸引起电器触点的损坏。特征在于含有键接于硅原子的甲基和大的烷氧基团的上述硅化合物还具有其它缺点，如与聚碳酸酯的不相容性和由于低相容性引起的增加的挥发性。

20 同时使用卤化的苯邻二甲酰亚胺类化合物，如 US-A 5 326 800 所述，事实上确实可以形成可靠的阻燃体系，但其缺点是含有卤素，并因此在一旦发生火灾时有释放腐蚀性气体的缺点。这类问题也存在于如 JP-A 75/119041 所述的单独使用卤化苯邻二甲酰亚胺类化合物的情况和 DE-OS 27 44 016 和 US-A 4 110 299 所述的方法，这些方法包括在使用有机卤化物基础上使用有机碱金属盐。

因此，本发明的目的是为玻璃纤维增强的聚碳酸酯模塑组合物开发一种不含氯或溴的阻燃剂。

30 上述目的是通过使用含有环氧基团的化合物作为阻燃剂达到的，任选地还使用脂肪族或芳香族有机盐，特别是磺酸盐。

因此，本发明涉及阻燃聚碳酸酯模塑组合物，其中含有：

a) 60-96.95 份 (重量), 优选 75-95 份 (重量) 的芳香族 (共) 聚碳酸酯,

b) 最多 40 份 (重量), 优选 2-25 份 (重量), 尤其优选 5-20 份 (重量) 的玻璃纤维,

5 c) 最多 4.0 份 (重量), 优选 0.1-1.5 份 (重量), 尤其优选 0.3-0.8 份 (重量) 的 (共) 聚合物, 其中含有甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸缩水甘油酯组分, 或者

最多 4.0 份 (重量), 优选 0.1-1.5 份 (重量), 尤其优选 0.2-0.8 份 (重量) 的含有环氧基团的羧酸酯, 或者

10 最多 4.0 份 (重量), 优选 0.1-1.5 份 (重量), 尤其优选 0.3-0.8 份 (重量) 的含有环氧末端基团的 (共) 聚醚, 其中,

d) 0-2.0 份 (重量), 优选 0.05-0.5 份 (重量) 的有机磺酸的盐。

另外, 本发明的模塑组合物可以含有添加剂, 如热稳定剂、UV 稳
15 定剂、抗氧剂、脱模剂、其它阻燃剂、防滴剂、颜料或填料等, 其用量对于热塑性聚碳酸酯而言是常规用量, 以及本发明的模塑组合物也可以含有其它聚合物作为共混物的组分, 如 ABS、SAN、EPDM 或聚酯, 特别是基于对苯二酸的聚酯。

芳香族 (共) 聚碳酸酯 a) 在本发明中的含义包括均聚碳酸酯和
20 共聚碳酸酯; 这类聚合物可以是线型的或通过已知方式支化的。

最多 80mol%, 优选 20-50mol% 的适合本发明的 (共) 聚碳酸酯中的碳酸酯基团, 可以由芳香族二羧酸酯基团替代。这类聚碳酸酯, 其分子链中既含有碳酸的酸基, 也含有芳香族二羧酸的酸基, 被更准确地描述为芳香族聚酯碳酸酯。为简便起见, 在本申请中将其包括在热
25 塑性芳香族聚碳酸酯的通称中。

本发明所用的聚碳酸酯是以已知的方式由双酚类化合物和碳酸衍生物生产的, 任选地可以使用链终止剂和/或支化剂, 其中为了生产聚酯碳酸酯, 部分碳酸衍生物由芳香族二羧酸或二羧酸衍生物替代。

30 聚碳酸酯生产的详细情况是本领域技术人员所熟知的。在此, 例如, 参考下列文献:

• 聚合物综述 (Polymer Reviews), 第九卷, Interscience

Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼 1964;

• 聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science), 聚合物化学版, 第十九卷 (1980) 75-90;

• 聚合物科学与工程百科全书, 第十一卷, 第二版, 1988, 第 5 648-718 页;

• 贝克尔 (Becker)/布朗 (编者) "Kunststoff-Handbuch", 3/1 卷, 卡尔 (Carl) 汉塞尔 (Hanser) 弗来格 (Verlag) 慕尼黑, 维也纳 1992, 第 117-299 页。

芳香族聚碳酸酯 (包括热塑性芳香族聚酯碳酸酯), 其平均分子
10 量 $\overline{M}_v$ (根据在 25℃ 下、以 CH_2Cl_2 为溶剂、浓度为 0.5g/100ml CH_2Cl_2 的相对粘度确定) 为 12,000-120,000, 优选 15,000-80,000, 尤其
优选 22,000-60,000。

适于生产根据本发明使用的聚碳酸酯的双酚类化合物的实例包
括氢醌、间苯二酚、二羟基联苯, 二 (羟芳基) 烷烃、二 (羟芳基)
15 环烷烃、二 (羟芳基) 硫化物、二 (羟芳基) 醚、二 (羟芳基) 酮、
二 (羟芳基) 砜、二 (羟芳基) 亚砜、 α, α' -二 (羟芳基) 二异丙基
苯等及其含有烷基化或卤化母核的化合物。

优选的双酚类化合物包括 4,4'-二羟基联苯、2,2-二 (4-羟苯基)
-1-苯基丙烷、1,1-二 (4-羟苯基) 苯基乙烷、2,2-二 (4-羟苯基)
20 丙烷、2,4-二 (4-羟苯基) -2-甲基丁烷、1,1-二 (4-羟苯基) -m/p-
二异丙基苯、2,2-二 (3-甲基-4-羟苯基) 丙烷、二 (3,5-二甲基-4-
羟苯基) 甲烷、2,2-二 (3,5-二甲基-4-羟苯基) 丙烷、二 (3,5-二
甲基-4-羟苯基) 砜、2,4-二 (3,5-二甲基-4-羟苯基) -2-甲基丁烷、
1,1-二 (3,5-二甲基-4-羟苯基) -m/p-二异丙基苯和 1,1-二 (4-羟
25 苯基) -3,3,5-三甲基环己烷。

尤其优选的双酚类化合物包括 4,4'-二羟基联苯、1,1-二 (4-羟
苯基) 苯基乙烷、2,2-二 (4-羟苯基) 丙烷、2,2-二 (3,5-二甲基-
4-羟苯基) 丙烷、1,1-二 (4-羟苯基) 环己烷和 1,1-二 (4-羟苯基)
-3,3,5-三甲基环己烷。

30 对于均聚碳酸酯, 只用到一种双酚类化合物, 而对于共聚碳酸
酯, 则用到多种双酚类化合物。当然, 其中所用的双酚类化合物以及
所有其它的用于合成的化学品和辅助物质, 可以含有来自其本身合成

的杂质，尽管希望使用尽量纯净的原料。

适合的链终止剂既包括单酚，也包括单羧酸。适合的单酚包括苯酚、烷基酚如甲酚、对-叔丁基酚、对-正辛基酚、对-异辛基酚、对-正壬基酚和对-异壬基酚，卤代酚如对氯酚、2,4-二氯酚、对溴酚和
5 2,4,6-三溴酚，或上述化合物的混合物。适合的单羧酸包括苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

优选的链终止剂是式(V)所示的酚类化合物：



其中 R^3 代表 H 或支化的或非支化的 C_1-C_{18} 烷基。

10 链终止剂的用量就每种情况下使用的双酚类化合物摩尔数而言为 0.5-10mol%。链终止剂的加入可以是在光气化反应之前、其间或其后。

适合的支化剂包括在聚碳酸酯化学中已知的三官能度或高于三官能度的化合物，特别是那些含有三个或多于三个酚羟基的化合物。

15 适合的支化剂实例包括间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-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、2,2-二[4,4-二(4-羟苯基)环己基]丙烷、2,4-二(4-羟苯基异丙基)苯酚、2,6-二(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚、
20 2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)丙烷、六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)原(ortho-)对苯二甲酸酯、四(4-羟苯基)甲烷、四(4-[4-羟苯基异丙基]苯氧基)甲烷和 1,4-二(4',4"-二羟基-三苯基)甲基)苯，以及 2,4-二羟基苯甲酸、1,3,5-苯三酸、氰尿酸氯和 3,3-二(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

25 任选使用的支化剂的用量就每种情况下二酚用量而言为 0.05-2.5mol%。

支化剂既可以与二酚和链终止剂一起包含在置于反应器中的碱水相中，也可以溶解在有机溶剂中于光气化反应之前加入。

所有这些生产聚碳酸酯的措施都是本领域技术人员所熟知的。

30 适于生产聚酯碳酸酯的芳香族二羧酸实例包括邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、3,3'-联苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-

二苯醚二甲酸、4,4'-二苯基砒二甲酸、2,2'-二(4-羧基苯基)丙烷和三甲基-3-苯基茚满-4,5-二羧酸。

在芳香族二羧酸中，对苯二甲酸和/或间苯二甲酸是尤其优选的。

- 5 可用于生产聚酯碳酸酯的二羧酸衍生物包括二羧酸二卤化物和二羧酸二烷基酯，特别是二羧酸二氯化物和二羧酸二甲基酯。

优选的用于生产本发明使用的(共)聚碳酸酯的过程是界面法和熔融酯基转移法。

- 10 对于第一种方法，优选使用光气作为碳酸衍生物，而对于第二种方法，优选使用二苯基碳酸酯。两种情况下与生产(共)聚碳酸酯相关的催化剂、溶剂、后处理和反应条件等已有满意的描述并且是公知的。

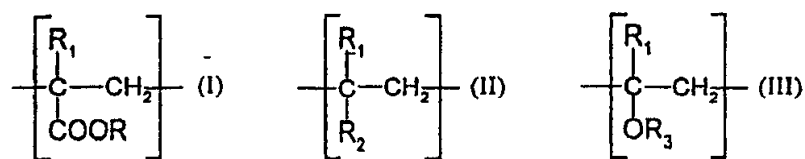
- 15 有大量市售的、品种牌号可供选择的玻璃纤维适于作为玻璃纤维b)，即短切长玻璃纤维(“短切玻璃丝束”)和短玻璃纤维(“磨碎纤维”)，只要它们经适当的胶料涂覆以与聚碳酸酯具有相容性即可。根据本发明，生产模塑组合物优选的是使用由E-玻璃制造的玻璃纤维。根据DIN1259，“E-玻璃”是指碱性氧化物含量<1%(重量)的硼硅酸铝玻璃。优选的玻璃纤维的直径为8-20 μm 、长度为3-6mm(“短切玻璃丝束”)，但是短玻璃纤维(“磨碎纤维”)也可以使用，玻
20 璃球同样适用。尤其优选地，玻璃纤维的直径为10-17 μm 、长度为4-5mm。

优选的(共)聚合物c)是由以下物质进行(共)聚合得到的：

- 25 (1)用量为1-100%(重量)、优选5-80%(重量)、尤其优选10-60%(重量)的丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物，其中优选的是甲基丙烯酸缩水甘油酯，与

(2)用量为0-99%(重量)、优选20-95%(重量)、尤其优选40-90%(重量)的其它烯键式不饱和单体，优选的单体选自于甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯、乙烯基醚和乙烯基芳香族化合物。

- 30 尤其优选地，含有甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸缩水甘油酯组分的(共)聚合物c)由以下结构单元(I)、(II)和(III)构成：



其中，

R 代表 C_1-C_{24} 烷基、 C_7-C_{24} 烷芳基或芳烷基（任选地取代或卤化的）、 C_6-C_{24} 芳基或缩水甘油基（任选地取代或卤化的），优选代表甲基、丁基或缩水甘油基，

R_1 代表 H 或甲基，

R_2 代表 C_7-C_{24} 烷芳基或芳烷基或 C_6-C_{24} 芳基（任选地取代或卤化的），优选代表苯基，而

R_3 代表 C_1-C_{24} 烷基、 C_7-C_{24} 烷芳基或芳烷基、 C_6-C_{24} 芳基（任选地取代或卤化的）或 C_2-C_{24} 酰基，优选代表乙基或乙酰基，

条件是，（共）聚合物所含的式（I）结构单元中的 1-100mol%、优选 5-80mol%、尤其优选 10-60mol% 是缩水甘油酯。每种（共）聚合物可以含有大量不同的结构单元，包括结构单元（I）、（II）或（III）的每一种。

非常特别优选的是由含有下述组分的混合物进行共聚合生产的（共）聚合物 c）：

（1）10-60 份（重量）的丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物，其中优选的是甲基丙烯酸缩水甘油酯，

（2）10-40 份（重量）的甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯或其混合物，其中优选的是甲基丙烯酸甲酯，

（3）0-40 份（重量）的丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯或其混合物，其中优选的是丙烯酸丁酯，和

（4）10-30 份（重量）的苯乙烯。

根据本发明，由甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯所形成的共聚物是可以用作（共）聚合物 c）的实例。

这类共聚物是可以通过商业途径获得的。如安德森公司

(Anderson company) (亚德里安 (Adrian), 密执安州, 美国) 出售含有大约 27% (重量) 甲基丙烯酸缩水甘油酯的这类共聚物, 商品名为 Almatex[®] PD-7610, 该公司还出售含有大约 40% (重量) 甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物, 商品名为 Almatex[®] AP-3402。

5 优选用作羧酸酯 c) 的含有环氧基团的物质是含有羧酸基团和衍生于一元或多元醇的基团的化合物, 其中羧酸基团含有 5-36 个碳原子, 优选 10-25 个碳原子, 而一元或多元醇含有 2-25 个碳原子。优选的衍生于一元醇的基团是含有 4-35 个碳原子、特别优选 9-24 个碳原子的。优选的衍生于多元醇的基团是含有 2-20 个碳原子、优选 2-5 个碳原子的二元醇、三元醇或四元醇的那些。羧酸酯 c) 既可以含有完全酯化的多元醇基团, 也可以含有部分酯化的多元醇基团。重要的是, 羧酸酯 c) 含有环氧基团, 其中每个分子中至少含有一个环氧基团。环氧基团既可以存在于脂肪酸基团中, 也可以存在于醇基团中。作为环氧基团水解开环的结果, 脂肪酸基团也可以含有羟基。

15 存在于本发明的羧酸酯 c) 中的羧酸基团的实例包括由下述羧酸衍生的羧酸基团: 甲酸、乙酸、正或异丙酸、正或异丁酸、正或异戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十二酸、二十四酸、二十六酸、三十酸、丙烯酸、2-丁烯酸、9-十六碳烯酸、油酸、顺 13-二十二碳烯酸、2,4-己二烯酸、亚油酸、亚麻酸、9,11,13-十八碳烯酸、二十碳四烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸、二十二碳六烯酸、苯甲酸和 1-或 2-萘甲酸 (任选地被甲基、乙基或丙基单或多取代的), 或其混合物。

25 存在于本发明的羧酸酯 c) 中的醇基团的实例包括由上述羧酸氢化获得的醇和下述醇衍生的醇基团: 甲醇、乙醇、正或异丙醇、正或异丁醇、正或异戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、油醇、瓢儿菜醇、蓖麻醇、亚油醇、亚麻醇、十九醇、二十醇、顺 9-二十碳烯醇、二十二醇、顺 13-二十二碳烯醇、丙三醇、丙烷三甲醇、季戊四醇, 或其混合物。

对于羧酸酯 c) 中含有的双键, 优选进行环氧化, 使最大残留碘值为 50, 优选的最大值为 20, 尤其优选的为 5。如果分子中有多于一

个的环氧基团存在，则可将环氧基团部分水解形成二醇，但每个分子中至少有一个未水解环氧基团存在。

尤其优选的用作羧酸酯 c) 的产品是那些可以由天然不饱和甘油酯经过环氧化获得的产品。其实例包括环氧化亚麻子油或环氧化豆油。这类产品是可以通过商业途径获得的，如商品名为 EDENOL® (环氧化脂肪酸酯) 或 SOVERMOL® (含有二醇的环氧化脂肪酸酯) 的产品，并且可以由 Henkel KGaA, 亨克尔街 (Henkelstr) 67 号, D-40191 Düsseldorf 买到。

含有环氧末端基团的 (共) 聚醚 c) 可以含有脂族、芳脂族或芳香族结构单元。通常这些结构单元含有 1-40 个碳原子。(共) 聚醚 c) 也可以含有按无规或类似嵌段序列分布的不同结构单元。一组优选的聚醚含有包含具有 2-18 个碳原子、特别优选 2-6 个碳原子的 (1, 1-) 亚烷基基团的结构单元。其实例包括含有亚甲基、(1, 1-) 亚乙基、异或正 (1, 1-) 亚丙基、异、正或新 (1, 1-) 亚丁基、(1, 1-) 亚戊基、(1, 1-) 亚己基、己基 (1, 1-) 亚乙基、(1, 1-) 亚十二烷基或 (1, 1-) 亚十六烷基单元的聚醚。另一组优选的聚醚包含利用支化剂如三醇、四醇和五醇作为起使分子生产的聚醚，其中甘油、丙烷三甲醇、季戊四醇是特别优选的单体。这样，这些支化的聚醚每分子含有多于两个的末端基团。

本发明使用的 (共) 聚醚 c) 的末端基团可以包括 OH 基团或含有 1-40 碳原子、优选 1-25 碳原子的 O-烷基、O-烷芳基、O-芳烷基、O-芳基或 O-酰基基团。特别优选的是从天然脂肪酸或脂肪醇得到的末端基团；非常特别优选的是缩水甘油基末端基团。

适合的末端基团实例是那些从下述酸或醇得到的末端基团，如甲酸、乙酸、正或异丙酸、正或异丁酸、正或异戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十二酸、二十四酸、二十六酸、三十酸、丙烯酸、2-丁烯酸、9-十六碳烯酸、油酸、顺 13-二十二碳烯酸、2, 4-己二烯酸、亚油酸、亚麻酸、9, 11, 13-十八碳烯酸、二十碳四烯酸、4, 7, 11-二十二碳三烯-18-炔酸、二十二碳六烯酸、苯甲酸和 1-或 2-萘甲酸 (任选地是被甲基、乙基或丙基单或多取代的)，甲醇、乙醇、正或异丙醇、正或异丁醇、正或异戊醇、己醇、

庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、油醇、瓢儿菜醇、蓖麻醇、亚油醇、亚麻醇、十九醇、二十醇、顺 9-二十碳烯醇、二十二醇、顺 13-二十二碳烯醇、丙三醇、丙烷三甲醇或季戊四醇。

5 如果所用的 (共) 聚醚含有衍生自不饱和醇或羧酸的末端基团, 那么其双键要进行环氧化使残留碘值的最大值为 50, 优选最大 20, 尤其优选最大 5。必须每个 (共) 聚醚 c) 分子中平均含有至少一个带有环氧官能团的末端基团。优选使用的 (共) 聚醚是其全部末端基团都含有环氧官能团。

10 本发明所用的 (共) 聚醚 c) 一般具有的平均分子量 (数均) $\overline{M}_n$ 为 100-10000g/mol。优选的 (共) 聚醚具有的平均分子量 $\overline{M}_n$ 为 200-5000g/mol, 尤其优选的 (共) 聚醚具有的平均分子量 $\overline{M}_n$ 为 300-3000g/mol。

根据本发明的 (共) 聚醚 c) 可以通过商业途径获得, 或者利用
15 本领域技术人员熟知的反应进行合成。

根据本发明, 可以作为附加阻燃剂使用的有机磺酸盐 d) 优选由通式 (IV) 表示:



其中

20 R 代表任选被氟代的 C_1-C_{24} 烷基、 C_7-C_{24} 烷基芳基或芳烷基或 C_6-C_{24} 芳基, 和

Z 代表 Li、Na、K 或 NH_4 , 优选的是 Na 或 K。

有机磺酸盐 d) 的实例包括: 全氟丁基磺酸钠或钾、全氟甲基磺酸钠或钾、二苯基砷磺酸钠或钾、2-甲酰基苯磺酸钠或钾、(N-苯磺酰基)-苯磺酰胺钠或钾。尤其优选的是全氟丁基磺酸钠或钾。
25

当然, 有机磺酸盐 d) 也可以与其它有机或无机酸的盐并用。这类盐的实例包括甲基膦酸钠或钾、(2-苯基亚乙基) 膦酸钠或钾、苯基膦酸锂、六氟铝酸三钠或三钾、六氟钛酸二钠或二钾、六氟硅酸二钠或二钾、六氟锆酸二钠或二钾、四氟硼酸钠或钾、六氟磷酸钠或钾、
30 焦磷酸钠或钾、偏磷酸钠或钾以及磷酸锂、钠或钾。

本发明也涉及生产本发明的模塑组合物的方法, 其中本发明的模塑组合物的组分和其它任选的添加剂既可以同时混合, 也可以顺序混

合；既可以在本体中也可以在溶液中混合；并且混合后的混合物既可以于 260-360℃ 温度下在熔体状态混炼，也可以于 250-320℃ 温度下在熔体状态挤出。

5 根据本发明另外的实施方案，本发明的模塑组合物也可以在溶液
中生产。其方法是将（共）聚碳酸酯 a）溶解在用于聚碳酸酯的溶剂
中，并与 b）、c）和 d）等其它组分以及任选的其它添加剂进行同时
或顺序混合，随后除去溶剂（例如通过蒸发使聚碳酸酯溶液浓缩），
并将得到的混合物造粒。

10 根据本发明的模塑组合物可以在常规的加工设备中通过已知的方法
用常规的聚碳酸酯加工工艺参数进行加工，得到阻燃模塑制品。

上述模塑制品优选用于对阻燃性有严格要求的注射模塑和挤出
产品。这类模塑制品的实例有薄膜、板材、中空薄膜、灯具、电器壳
体或其它类似制品。这类模塑制品可以在非常广泛的领域应用，如电
气、电子、光学、计算机、建筑、汽车和/或飞机等方面。

15 实施例

实施例中引用的定量数据，是相对于混合物总重量的重量百分
数。

实施例 A1 至 A7

20 将以苯酚为链终止剂、由 2,2-二（4-羟苯基）丙烷制备的芳香族
聚碳酸酯，其中加有 0.47%（重量）的季戊四醇四硬脂酸酯
（Makrolon[®]2805; Bayer AG），在真空脱气条件下在双轴挤出机（ZSK
32/2）中于 280℃ 熔融。然后将聚合物 A 或 B 与全氟丁烷磺酸钾或二
苯基砷二磺酸钠的混合物直接加入到聚碳酸酯熔体中，其量如表中所示。
将聚合物挤出条冷却、造粒。粒料在真空烘箱中于 80℃ 干燥 24
25 小时，然后在注射模塑机中于 310℃ 进行注射模塑，制成尺寸为 127
× 12mm 的测试样条，所用模具的壁温为 110℃。在所有情况下，10
个测试样条均根据技术规范 UL 94（固体塑料样品的燃烧性；保险业
研究室）进行燃烧性测试。

实施例 A1-A3

组成		1	2	3
聚碳酸酯	[% (重量)]	89. 5	89. 35	89. 35
六亚甲基-二 (四氯邻苯二甲酰亚胺)	[% (重量)]	0. 35	—	
全氟丁烷磺酸钾	[% (重量)]	0. 15	0. 15	0. 15
聚合物 A	[% (重量)]	—	0. 50	—
聚合物 B	[% (重量)]	—	—	0. 50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10

实施例 1 是使用含卤阻燃剂的对比实施例

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	1	2	3
eta (相对), 粒料	1. 290	1. 287	1. 286

机械性能测试		1	2	3
拉伸强度	[N/mm ²]	66	63	62
撕裂强度	[N/mm ²]	49	47	51
撕裂伸长率	[%]	14	17	18
杨氏模量, 根据拉伸实验	[N/mm ²]	4300	4180	4080
冲击强度, ISO179/1eU	[kJ/m ²]	3x ng/ 7x167	169	162
冲击强度, ISO180-1C	[kJ/m ²]	142	117	140
维卡软化点, VST/B/120	[°C]	145	145	145
燃烧行为, UL94	1. 6mm	V-0	V-0	V-0
燃烧行为, UL94	1. 2mm	V-0	V-0	V-0

5 聚合物 A: 甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯的共聚物, 含有大约 27% (重量) 的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Almatex[®] PD7610, 安德森公司 (Anderson) 制造 (亚德里安 (Adrian), 密执安州, 美国))

10 聚合物 B: 甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯的共聚物, 含有大约 40% (重量) 的甲基丙烯酸缩水甘油

酯 (Almatex® AP-3402, 安德森公司 (Anderson) 制造 (亚德里安 (Adrian), 密执安州, 美国))

实施例 A4-A7

(实施例 1 是使用含卤阻燃剂的对比实施例)

组成		1	4	5	6	7
聚碳酸酯	[% (重量)]	89.50	89.35	89.35	89.30	89.30
六亚甲基-二(四氯邻苯二甲酰亚胺)	[% (重量)]	0.35	-	-	-	-
全氟丁烷磺酸钾	[% (重量)]	0.15	0.15	0.15	-	-
二苯基砷二磺酸钠	[% (重量)]	-	-	-	0.20	0.20
聚合物 A	[% (重量)]	-	0.50	-	0.50	-
聚合物 B	[% (重量)]	-	-	0.50	-	0.50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10	10	10

5 聚合物 A: 甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯的共聚物, 含有大约 27% (重量) 的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Almatex® PD7610, 安德森公司 (Anderson) 制造 (亚德里安 (Adrian), 密执安州, 美国))

10 聚合物 B: 甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯的共聚物, 含有大约 40% (重量) 的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Almatex® AP-3402, 安德森公司 (Anderson) 制造 (亚德里安 (Adrian), 密执安州, 美国))

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	1	4	5	6	7
eta (相对), 粒料	1.284	1.281	1.275	1.279	1.273

机械性能测试		1	4	5	6	7
拉伸强度	[N/mm ²]	61	63	64	77	77
撕裂强度	[N/mm ²]	49	49	49	69	71
撕裂伸长率	[%]	22	18	18	5	5
杨氏模量, 根据拉伸实验	[N/mm ²]	3800	3920	3950	3950	3940
冲击强度, ISO179/1eU	[kJ/m ²]	195	138	117	53	54
冲击强度, ISO180-1C	[kJ/m ²]	160	80	61	40	37
维卡软化点, VST/B/120	[℃]	146	146	145	145	145
燃烧行为, UL94	1.6mm	v-0	v-0	v-0	v-2	v-2

实施例 B1-B13

将以苯酚为链终止剂、由 2,2-二(4-羟苯基)丙烷制备的芳香族聚碳酸酯, 其中加有 0.47% (重量) 的季戊四醇四硬脂酸酯 (Makrolon[®]2805; Bayer AG), 在真空脱气条件下在双轴挤出机(ZSK 32/2) 中于 280℃ 熔融。将用量为 0.15% (重量) 的全氟丁烷磺酸钾与用量如表中所示的羧酸酯的混合物直接加入到聚碳酸酯熔体中。将聚合物挤出条冷却、造粒。粒料在真空烘箱中于 80℃ 干燥 24 小时, 然后在注射模塑机中于 310℃ 进行注射模塑, 制成尺寸为 127×12mm 的测试样条, 所用模具的壁温为 110℃。在所有情况下, 10 个测试样条均根据技术规范 UL 94 (固体塑料样品的燃烧性; 保险业研究室) 进行燃烧性测试。

实施例 B1-B4

组成		1	2	3	4
聚碳酸酯	[% (重量)]	89.10	88.85	88.85	88.85
六亚甲基-二(四氯邻苯二甲酰亚胺)	[% (重量)]	0.25	—	—	—
全氟丁烷磺酸钾	[% (重量)]	0.15	0.15	0.15	0.15
酯 A	[% (重量)]	—	0.50	—	—
酯 B	[% (重量)]	—	—	0.50	—
酯 C	[% (重量)]	—	—	—	0.50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10	10

实施例 1 是使用含卤阻燃剂的对比实施例。

酯 A: 环氧化脂肪酸-2-乙基己基酯, Edenol®B 35; Henkel KGaA, D-40191 Düsseldorf

酯 B: 环氧化亚麻子油, Edenol®B 316; Henkel KGaA, D-40191 Düsseldorf

酯 C: 环氧化豆油, Edenol®D 16; Henkel KGaA, D-40191 Düsseldorf

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	1	2	3	4
eta (相对), 粒料	1.280	1.277	1.276	1.281

10

机械性能测试		1	2	3	4
拉伸强度	[N/mm ²]	69	67	68	67
撕裂强度	[N/mm ²]	50	46	49	50
撕裂伸长率	[%]	10	10	12	10
杨氏模量, 根据拉伸实验	[N/mm ²]	4290	4260	4270	4220
冲击强度, ISO180-1C	[kJ/m ²]	80	88	87	88
维卡软化点, VST/B/120	[°C]	147	145	145	146
燃烧行为, UL94	1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0
燃烧行为, UL94	1.2mm		V-0		V-0

实施例 B5-B13

组成		5	6	7	8	9	10	11	12	13
聚碳酸酯	[% (重量)]	89.25	89.10	88.85	89.2	89.10	88.85	89.25	89.10	88.85
全氟丁烷 磺酸钾	[% (重量)]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
酯 A	[% (重量)]	0.10	0.25	0.50	—	—	—	—	—	—
酯 B	[% (重量)]	—	—	—	0.10	0.25	0.50	—	—	—
酯 C	[% (重量)]	—	—	—	—	—	—	0.10	0.25	0.50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10	10	10	10	10	10	10

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
eta(相对), 粒料	1.281	1.282	1.280	1.280	1.281	1.281	1.281	1.279	1.283

燃烧行为, UL94 (1.6mm)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	V-2	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

酯 A: 环氧化脂肪酸-2-乙基己基酯, Edenol®B 35; Henkel KGaA,

5 D-40191 Düsseldorf

酯 B: 环氧化亚麻子油, Edenol®B 316; Henkel KGaA, D-40191
Düsseldorf

酯 C: 环氧化豆油, Edenol®D 16; Henkel KGaA, D-40191
Düsseldorf

10 实施例 C1-C9

将以苯酚为链终止剂、由 2,2-二(4-羟苯基)丙烷制备的芳香族
聚碳酸酯, 其中加有 0.47% (重量) 的季戊四醇四硬脂酸酯
(Makrolon®2805; Bayer AG), 在真空脱气条件下在双轴挤出机(ZSK
32/2) 中于 280℃ 熔融。然后将用量为 0.15% (重量) 的全氟丁烷磺
15 酸钾与用量如表中所示的 (共) 聚合物的混合物直接加入到聚碳酸酯
熔体中。将聚合物挤出条冷却、造粒。粒料在真空烘箱中于 80℃ 干燥
24 小时, 然后在注射模塑机中于 310℃ 进行注射模塑, 制成尺寸为 127
× 12mm 的测试样条, 所用模具的壁温为 110℃。在所有情况下, 10
个测试样条均根据技术规范 UL 94 (固体塑料样品的燃烧性; 保险业

研究室) 进行燃烧性测试。

实施例 C1-C3

组成		1	2	3
聚碳酸酯	[% (重量)]	89.5	89.35	89.35
六亚甲基-二 (四氯邻苯二甲酰亚胺)	[% (重量)]	0.35	—	—
全氟丁烷磺酸钾	[% (重量)]	0.15	0.15	0.15
聚醚 A	[% (重量)]	—	0.50	—
聚醚 B	[% (重量)]	—	—	0.50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10

实施例 1 是使用含卤阻燃剂的对比实施例。

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	1	2	3
eta (相对), 粒料	1.290	1.279	1.278

机械性能测试		1	2	3
拉伸强度	[N/mm ²]	66	63	66
撕裂强度	[N/mm ²]	49	50	50
撕裂伸长率	[%]	14	15	12
杨氏模量, 根据拉伸实验	[N/mm ²]	4300	4080	4220
冲击强度, ISO179/1eU	[kJ/m ²]	3x ng/ 7x167	157	134
冲击强度, ISO180-1C	[kJ/m ²]	142	107	78
维卡软化点, VST/B/120	[°C]	145	142	143
燃烧行为, UL94	1.6mm	V-0	V-0	V-0
燃烧行为, UL94	1.2mm	V-0	n. d.	V-0

5 聚合物 A: 具有缩水甘油基末端基团的聚丙二醇; $M_n=380$

聚合物 B: 具有缩水甘油基末端基团的聚丙二醇; $M_n=640$

n. d.: 未测

实施例 C4-C9

组成		4	5	6	7	8	9
聚碳酸酯	[% (重量)]	89.70	89.60	89.35	89.70	89.60	89.35
全氟丁烷 磺酸钾	[% (重量)]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
聚合物 A	[% (重量)]	0.15	0.25	0.50	—	—	—
聚合物 B	[% (重量)]	—	—	—	0.15	0.25	0.50
玻璃纤维	[% (重量)]	10	10	10	10	10	10

聚合物 A: 具有缩水甘油基末端基团的聚丙二醇; $M_n=380$

聚合物 B: 具有缩水甘油基末端基团的聚丙二醇; $M_n=640$

分解行为研究 (相对溶液粘度法)	4	5	6	7	8	9
eta (相对), 粒料	1.284	1.282	1.278	1.281	1.276	1.274

5

燃烧行为, UL94	4	5	6	7	8	9
1.6mm	V-1	V-2	V-0	V-1	V-1	V-0
0.8mm	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0