

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 69/00

C08K 3/30

C08K 3/34

C08K 7/14



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03820134.8

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678684A

[22] 申请日 2003.8.5 [21] 申请号 03820134.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.26 [33] JP [31] 244489/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009936 2003.8.5

[87] 国际公布 WO2004/018561 日 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.25

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 三桥谦一 野寺明夫 川东宏至

矶崎敏夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 聚碳酸酯树脂组合物和模塑制品

[57] 摘要

提供一种聚碳酸酯树脂组合物及其模塑制品，它不含卤素和磷作为阻燃剂组分和流动性优良，且同时保持耐燃性、耐热性和耐冲击性。该聚碳酸酯树脂组合物包含(A)60-97质量%芳族聚碳酸酯树脂，和3-40质量%(B)在200℃和5kg的负载下熔体流动速度(MFR)为5或更高的丙烯腈-苯乙烯基树脂，其中视需要，将其与0-37质量份(C)耐冲击改进剂，0-3质量份(D)有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐，0-3质量份(E)含有官能团的硅氧烷化合物，0-55质量份(F)无机填料和0-2质量份(G)聚氟烯烃树脂共混，各自以总计100质量份(A)和(B)计。

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

1. 一种聚碳酸酯树脂组合物,它包含(A)60-97质量%芳族聚碳酸酯树脂,和3-40质量%(B)在200℃和5kg的负载下熔体流动速度(MFR)为5或更高的丙烯腈-苯乙烯基树脂,其中视需要,将其与0-37质量份(C)耐冲击改进剂、0-3质量份(D)有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐、0-3质量份(E)含有官能团的硅氧烷化合物、0-55质量份(F)无机填料和0-2质量份(G)聚氟烯烃树脂共混,分别以总计100质量份(A)和(B)计。

2. 权利要求1中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中丙烯腈-苯乙烯基树脂在200℃和5kg的负载下的熔体流动速度(MFR)为15或更高。

3. 权利要求1中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中丙烯腈-苯乙烯基树脂在200℃和5kg的负载下的熔体流动速度(MFR)为30或更高。

4. 权利要求1中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中芳族聚碳酸酯树脂是含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂。

5. 权利要求4中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中的聚有机硅氧烷是聚二甲基硅氧烷。

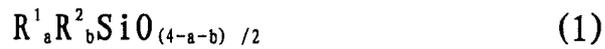
6. 权利要求1-5任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中芳族聚碳酸酯树脂的分子端基是具有10-35个碳原子的烷基。

7. 权利要求1-3任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中丙烯腈-苯乙烯基树脂是丙烯腈-苯乙烯共聚物。

8. 权利要求1-5任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中耐冲击改进剂是芯/壳型弹性体和/或含有橡胶组分的苯乙烯基树脂。

9. 权利要求1-5任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐是选自磺酸碱金属盐、磺酸碱土金属盐、聚苯乙烯磺酸碱金属盐和聚苯乙烯磺酸碱土金属盐中的至少一种。

10. 权利要求1-5任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中含有官能团的硅氧烷化合物是具有分子式(1)表示的基本结构的有机聚硅氧烷:



其中  $R^1$  表示官能团； $R^2$  表示具有 1-12 个碳原子的烃基； $a$  与  $b$  是满足关系  $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$  和  $0 < a+b \leq 3$  的数。

11. 权利要求 10 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中  $R^1$  是选自烷氧基、氨基、羟基、环氧基和乙烯基中的至少一个。

12. 权利要求 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中无机填料选自平片状填料和玻璃纤维。

13. 权利要求 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，将其与作为无机填料的 1-20 质量份平片状填料和 5-35 质量份玻璃纤维共混。

14. 权利要求 12 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中平片状填料是选自滑石、云母和硅灰石中的至少一种。

15. 权利要求 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中聚氟烯烃树脂是聚四氟乙烯。

16. 权利要求 15 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中聚四氟乙烯具有形成微丝的能力和平均分子量为 500000-10000000。

17. 一种模塑制品，它包含权利要求 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物。

## 聚碳酸酯树脂组合物和模塑制品

### 技术领域

本发明涉及聚碳酸酯树脂组合物，更具体地涉及不含卤素和磷作为阻燃剂组分且流动性优良，同时保持耐燃性、耐热性和耐冲击性的聚碳酸酯树脂组合物及其模塑制品。

### 背景技术

聚碳酸酯树脂由于优良的耐冲击性、耐热性、电特性和尺寸稳定性，广泛用于各种领域，如 OA (办公自动化) 设备的电气和电子设备领域、信息和通讯设备以及家用电子设备、汽车领域和建筑领域。

一般地，聚碳酸酯树脂是自熄性树脂，和当使用它作为电子和电气设备如 OA 设备、信息和通讯设备以及家用电子设备用材料时，为了进一步提高安全度，要求高度的阻燃性。

从环境问题的角度考虑，在电子和电气设备领域和电子与 OA 设备领域中使用的阻燃剂从卤素基阻燃剂变化到非卤素基阻燃剂。

在它们当中，磷基阻燃剂近年来在许多情况下用作聚碳酸酯树脂的阻燃剂。

磷基阻燃剂具有高的流动性并用于大型设备中，如 OA 设备的外部 and CRT 的外壳，但它们具有的问题是，聚碳酸酯树脂的耐热性下降，和回收性能因在聚碳酸酯树脂内引起的水解而劣化。

另一方面，为了解决上述问题，硅基阻燃剂作为下一代阻燃剂正处于开发之中，但尚未开发出具有这种流动性使得它可用于 OA 设备外部的聚碳酸酯树脂组合物。

### 发明内容

鉴于以上所述的现有状况，本发明的目的是通过添加小量的添加剂提供显示出优良耐燃性的聚碳酸酯树脂组合物及其模塑制品，其中聚碳酸酯树脂的耐燃性由非卤素和非磷化合物提供且其耐热性、耐冲击性和

流动性优良。

为了实现以上所述的目的，本发明的发明者反复进行深入研究发现，通过使用在 200℃和 5kg 的负载下熔体流动速度(MFR)为 5 或更高的流动性高的丙烯腈-苯乙烯基树脂，导致可提供在很大程度上具有高流动性，同时维持耐燃性和耐热性的芳族聚碳酸酯树脂组合物。

此外，已发现，添加耐冲击改进剂，使其可显示出高的耐冲击性，从而完成本发明。

也就是说，本发明涉及下述项目。

1. 一种聚碳酸酯树脂组合物，它包含(A) 60-97 质量% 芳族聚碳酸酯树脂，和 3-40 质量% (B) 在 200℃和 5kg 的负载下熔体流动速度(MFR)为 5 或更高的丙烯腈-苯乙烯基树脂，其中视需要，将其与 0-37 质量份(C)耐冲击改进剂，0-3 质量份(D)有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐，0-3 质量份(E)含有官能团的硅氧烷化合物，0-55 质量份(F)无机填料和 0-2 质量份(G)聚氟烯烃树脂共混，分别以总计 100 质量份(A)和(B)计。

2. 以上项目 1 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中丙烯腈-苯乙烯基树脂在 200℃和 5kg 的负载下的熔体流动速度(MFR)为 15 或更高。

3. 以上项目 1 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中丙烯腈-苯乙烯基树脂在 200℃和 5kg 的负载下的熔体流动速度(MFR)为 30 或更高。

4. 以上项目 1 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中芳族聚碳酸酯树脂是含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂。

5. 以上项目 4 中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中的聚有机硅氧烷是聚二甲基硅氧烷。

6. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中芳族聚碳酸酯树脂的分子端基是具有 10-35 个碳原子的烷基。

7. 以上项目 1-3 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中丙烯腈-苯乙烯基树脂是丙烯腈-苯乙烯共聚物。

8. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中耐冲击改进剂是芯/壳型弹性体和/或含有橡胶组分的苯乙烯基树脂。

9. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐是选自磺酸碱金属盐、磺酸碱土金属盐、聚苯乙烯磺酸碱金属盐和聚苯乙烯磺酸碱土金属盐中的至少一种。

10. 以上项目 1-9 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中含有官能团的硅氧烷化合物是具有分子式(1)表示的基本结构的有机聚硅氧烷:



其中  $R^1$  表示官能团;  $R^2$  表示具有 1-12 个碳原子的烃基; 和  $a$  与  $b$  是满足关系  $0 < a \leq 3$ ,  $0 \leq b < 3$  和  $0 < a+b \leq 3$  的数。

11. 以上项目 10 中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中  $R^1$  是选自烷氧基、氨基、羟基、环氧基和乙烯基中的至少一个。

12. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中无机填料选自平片状填料和玻璃纤维。

13. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 将其与作为无机填料的 1-20 质量份平片状填料和 5-35 质量份玻璃纤维共混。

14. 以上项目 12 中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中平片状填料是选自滑石、云母和硅灰石中的至少一种。

15. 以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中聚氟烯烃树脂是聚四氟乙烯。

16. 以上项目 15 中所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中聚四氟乙烯具有形成微丝的能力和数均分子量为 500000-10000000。

17. 一种模塑制品, 它包含以上项目 1-5 任何一项中所述的聚碳酸酯树脂组合物。

实施本发明的最佳方式

以下将详细地解释本发明。

在本发明的聚碳酸酯树脂组合物中, 不应当具体限制聚碳酸酯树脂(A), 和可给出各种聚碳酸酯树脂。

通常可使用通过使二价酚与碳酸酯前体反应生产的芳族聚碳酸酯

树脂。

能使用通过溶液方法或熔体方法，使二价酚与碳酸酯前体反应，也就是说，使二价酚与光气反应或者二价酚与碳酸二苯酯的酯交换反应生产的树脂。

作为二价酚可给出各种化合物。特别是能给出 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)、双(4-羟苯基)甲烷、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟苯基)环烷烃、双(4-羟苯基)氧化物、双(4-羟苯基)硫化物、双(4-羟苯基)砒、双(4-羟苯基)亚砒、双(4-羟苯基)醚和双(4-羟苯基)酮。

特别优选的二价酚是双(羟苯基)烷烃，特别是含双酚 A 作为主要原料的化合物。

碳酸酯前体包括羰基卤、羰基酯和卤代甲酸酯，具体地说是光气、二价酚的二卤代甲酸酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

除此之外，作为二价酚可给出氢醌、间苯二酚和儿茶酚。

上述二价酚各自可单独或以其中的两种或多种的混合物形式使用。

聚碳酸酯树脂可具有支化结构，和支化剂包括 1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -三(4-羟苯基)-1,3,5-三异丙基苯、氟代甘氨酸、偏苯三酸和靛红双(邻甲酚)。

为了控制分子量，使用苯酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚和对枯基苯酚。

能用作本发明中使用的聚碳酸酯树脂的是诸如在双官能团羧酸如对苯二甲酸或酯前体如它的成酯衍生物存在下，聚合聚碳酸酯或者各种聚碳酸酯树脂的混合物获得的聚酯-聚碳酸酯树脂之类的聚合物。

本发明中所使用的聚碳酸酯树脂的粘均分子量通常为 10000 - 50000，优选 13000 - 35000，和更优选 15000 - 20000。

通过在 20°C 下借助乌氏粘度计，测量二氯甲烷溶液的粘度，和根据上述粘度测定特性粘度  $[\eta]$ ，根据下述方程式计算粘均分子量，从而获得上述粘均分子量 (Mv)：

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$$

在本发明的聚碳酸酯树脂组合物中，聚碳酸酯树脂组合物包括含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂。

含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂包括聚碳酸酯部分和聚有机硅氧烷部分，和它可例如使用诸如三乙胺之类的催化剂，通过在溶剂如二氯甲烷中溶解聚碳酸酯低聚物和在构成聚有机硅氧烷部分的端基处具有反应性基团的聚有机硅氧烷，并向其中添加双酚 A 的氢氧化钠水溶液以进行界面缩聚反应而生产。

在例如日本专利申请特开 No. 292359/1991、日本专利申请特开 No. 202465/1992、日本专利申请特开 No. 81620/1996、日本专利申请特开 No. 302178/1996 和日本专利申请特开 No. 7897/1998 中公开了含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂。

优选使用在聚碳酸酯部分聚合度为 3 - 100，和在聚有机硅氧烷部分聚合度为 2 - 500 的含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂。

含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中的聚有机硅氧烷的含量落在通常 0.1 - 2 质量%，优选 0.3 - 1.5 质量% 的范围内。

在本发明中使用的含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中的聚有机硅氧烷的粘均分子量通常为 5000 - 100000，优选 10000 - 30000，和特别优选 12000 - 30000。

从树脂的阻燃性和耐冲击性的角度考虑，含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂是可用的。

在含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中，聚有机硅氧烷优选聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷，特别优选聚二甲基硅氧烷。

关于这一点，以与以上所述的聚碳酸酯树脂相同的方式测量其粘均分子量 (M<sub>v</sub>)。

此外，在本发明的含有聚有机硅氧烷的芳族聚碳酸酯树脂中，聚碳酸酯树脂包括在分子端基具有 10 - 35 个碳原子的烷基的聚碳酸酯树脂。

关于这一点，可在聚碳酸酯树脂的生产中，通过使用具有 10 - 35 个碳原子的烷基的烷基酚作为封端剂，从而获得在分子端基具有 10 - 35

个碳原子的烷基的聚碳酸酯树脂。

上述烷基酚包括癸基苯酚、十一烷基苯酚、十二烷基苯酚、十三烷基苯酚、十四烷基苯酚、十五烷基苯酚、十六烷基苯酚、十七烷基苯酚、十八烷基苯酚、十九烷基苯酚、二十烷基苯酚、二十二烷基苯酚、二十四烷基苯酚、二十六烷基苯酚、二十八烷基苯酚、三十烷基苯酚、三十二烷基苯酚和三十五烷基苯酚。

在上述烷基酚内的烷基可以存在于邻、间和对位中任何一个位置上，和它优选存在于对位上。

烷基可以是线型、支化烷基或其混合物。

其取代基可以是任何一个，只要它们中的至少一个是以上所述的具有 10-35 个碳原子的烷基即可，和其它四个基团不应当特别限制，和可以是具有 1-9 个碳原子的烷基、具有 6-20 个碳原子的芳基、卤原子，或者它们可以未被取代。

在分子端基具有 10-35 个碳原子的烷基的上述聚碳酸酯树脂可以是随后所述的任何一种聚碳酸酯树脂，和它例如通过使用上述烷基酚作为封端剂以控制在二价酚与光气或碳酸酯化合物的反应过程中的分子量而获得。

例如，通过在二氯甲烷溶剂中，在三乙胺催化剂和以上所述的具有 10-35 个碳原子的烷基的苯酚存在下，使二价酚与光气或聚碳酸酯低聚物反应来获得它。

关于这一点，具有 10-35 个碳原子的烷基的苯酚封闭聚碳酸酯树脂的一个端基或两个端基，以改性其端基。

在上述情况下，基于所有端基，以 20% 或更高，优选 50% 或更高的比例改性端基。

也就是说，通过使用以下所述的羟基封端剂或其它封端剂来封闭其它端基。

关于这一点，能作为其它封端剂给出的是苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对枯基苯酚、对壬基苯酚、对叔戊基苯酚、溴代苯酚、三溴苯酚和五溴苯酚。

在它们当中，从环境问题的角度考虑，优选不含卤素的化合物。

优选在分子端基具有 10 - 35 个碳原子的烷基的芳族聚碳酸酯树脂以提高流动性。

若分子端基具有含 10 或更多个碳原子的烷基，则聚碳酸酯树脂组合物的流动性提高。

然而，若分子端基是具有 36 或更多个碳原子的烷基，则耐热性和耐冲击性下降。

在 200℃ 和 5kg 的负载下熔体流动速度 (MFR) 为 5 或更高，优选 14 或更高的树脂用作丙烯腈-苯乙烯基树脂 (B)。若熔体流动速度 (MFR) 小于 5，则得不到满意的流动性。

丙烯腈-苯乙烯基树脂具有优选 15 - 40 质量%，更优选 20 - 30 质量% 的丙烯腈含量。

若丙烯腈含量小于 15% 质量或超过 40% 质量，可能引起诸如耐冲击性下降和层的剥离之类的问题，其中所述层的剥离是因聚碳酸酯树脂与丙烯腈-苯乙烯基树脂之间的相容性下降而引起的。

以上所述的丙烯腈-苯乙烯基树脂优选包括丙烯腈-苯乙烯共聚物。

其商购产品包括例如 BS-218 (由 Nippon A & L Co., Ltd. 制备) 和 290FF (由 Technopolymer Co., Ltd. 制备)。

通过共混聚碳酸酯树脂与丙烯腈-苯乙烯基树脂，本发明的聚碳酸酯树脂组合物试图消除层的剥离和提高流动性，同时维持树脂组合物的耐燃性和耐热性。

关于这一点，这两种树脂的共混比例为对于聚碳酸酯树脂 (A)，为 60 - 97 质量%，优选 70 - 95 质量%，和更优选 75 - 95 质量%，和对于丙烯腈-苯乙烯基树脂 (B)，为 3 - 40 质量%，优选 5 - 30 质量%，和更优选 5 - 25 质量%。

若丙烯腈-苯乙烯基树脂的比例小于 3 质量%，则得不到满意的流动性。若它超过 40 质量%，则耐燃性和耐冲击性下降。

耐冲击改进剂 (C) 包括优选芯/壳型弹性体和含有橡胶组分的苯乙烯基树脂。

芯/壳型弹性体具有由芯和壳组成的两层结构，和是接枝的橡胶状弹性体物质，其中芯部分是软质橡胶状和在其表面上的壳部分是硬质的树脂状，和其中弹性体本身是粉末状(颗粒状)。

甚至在熔融并与芳族聚碳酸酯树脂共混之后，上述芯/壳型弹性体的大部分仍保持其颗粒状态的起始形状。

共混的芯/壳型弹性体的大部分保持起始形状，于是获得均匀分散和没有引起表面层剥离的效果。

可给出各种弹性体作为芯/壳型弹性体。

可商购产品包括，例如 KM-330(由 Rohm & Haas Co., Ltd. 制备)、Metabrane W529、Metabrane S2001 和 C223A(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制备)、KM357、EXL2315 和 EXL2603(由 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. 制备)和 Hibrane B621(由 Zeon Corporation 制备)。

在它们当中，优选例如在由主要含丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、二甲基硅氧烷和二烯烃基化合物的单体获得的橡胶状聚合物存在下，通过聚合至少一种乙烯基单体而获得的产物。

关于这一点，具有 2-10 个碳原子的烷基的丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯是合适的。

具体地说，它们包括例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸正辛酯。

由主要含上述丙烯酸烷酯的单体获得的芯/壳型弹性体包括通过使 70 质量%或更高的丙烯酸烷酯与 30 质量%或更低的可与它们共聚的其它乙烯基单体，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和苯乙烯反应获得的聚合物。

由二烯烃基化合物获得的橡胶的具体实例包括聚丁二烯、含丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的橡胶状聚合物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯橡胶(SBS)、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯·丙烯腈(acryl)橡胶、异戊二烯橡胶、异戊二烯·苯乙烯橡胶、异戊二烯·丙烯腈(acryl)橡胶和乙烯·丙烯橡胶。

在上述情况下，可合适地添加多官能团单体如二乙烯基苯、二甲基

丙烯酸乙烯酯、氰脲酸三烯丙酯和异氰脲酸三烯丙酯作为交联剂进行反应。

在橡胶状聚合物存在下反应的乙烯基基础单体包括例如芳族乙烯基化合物如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酸酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯和氰化乙烯基化合物如丙烯腈和甲基丙烯腈。

上述单体可单独或结合其中的两种或多种使用，或者可与其它乙烯基基础单体，例如乙烯酯化合物如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯共聚。

可通过各种方法，如本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合进行上述聚合反应。特别合适的是乳液聚合方法。

如此获得的包含在芯/壳型弹性体内的橡胶状聚合物具有优选大于20质量%的含量。

具体地说，如此获得的芯/壳型弹性体包括 MAS 树脂弹性物质，如60-80质量%丙烯酸正丁酯与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物。

可商购的产品包括 KM357P 和 EXL2315(由 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. 制备)。

此外，特别优选的是通过接枝聚合至少一种乙烯基单体与复合橡胶而获得的复合橡胶基弹性体，其中所述复合橡胶的平均粒径为0.01-1微米，且具有其中5-95质量%聚硅氧烷橡胶组分与95-5质量%聚丙烯酰基(甲基)丙烯酸酯橡胶组分彼此缠绕，以便它们不可能被分离的结构。

上述复合橡胶基弹性体具有比由单独的各橡胶获得的那些接枝聚合物高的耐冲击改进效果。

上述复合橡胶基弹性体的可商购产品包括 Metabrane S200(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制备)。

二烯烃基橡胶基弹性体的可商购产品包括 C223A(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制备)和 EXL2603(由 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. 制备)。

含有橡胶组分的苯乙烯基树脂优选通过接枝聚合至少苯乙烯基单

体与橡胶而获得的耐冲击的苯乙烯基树脂。含有橡胶组分的苯乙烯基树脂包括例如通过聚合苯乙烯与橡胶如聚丁二烯而获得的高抗冲聚苯乙烯(HIPS), 和通过聚合聚丁二烯与丙烯腈和苯乙烯而获得的ABS树脂。可结合使用两种或多种含有橡胶组分的苯乙烯基树脂, 和它同样可以与以上所述的没有用橡胶改性的苯乙烯基树脂的混合物形式使用。

包含在含有橡胶组分的苯乙烯基树脂内的橡胶具有优选5-80质量%, 更优选10-70质量%的含量。

若橡胶的比例小于5质量%, 则耐冲击性不令人满意。另一方面, 若它超过80质量%, 则在一些情况下引起诸如热稳定性下降、熔体流动性下降、产生凝胶和着色之类的问题。

以上所述的橡胶的具体实例包括聚丁二烯、含丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的橡胶状聚合物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯橡胶(SBS)、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯·丙烯腈(acryl)橡胶、异戊二烯橡胶、异戊二烯·苯乙烯橡胶、异戊二烯·丙烯腈(acryl)橡胶和乙烯·丙烯橡胶。

在它们当中, 特别优选聚丁二烯。

在以上中使用的聚丁二烯可以是低顺式聚丁二烯(例如, 含有1-30mol%1,2-乙烯键和30-42mol%1,4-顺式键的聚丁二烯)和高顺式聚丁二烯(例如, 含有20mol%或更低1,2-乙烯键和78mol%或更高1,4-顺式键的聚丁二烯)中的任何一种, 或者它可以是它们的混合物。

具体地说, 其可商购产品包括B600N(由Ube Cycon Co.Ltd.制备)、DP-35(由Technopolymer Co.,Ltd.制备)和AT-05(由Nippon A & L Co.,Ltd.制备)。

以每100质量份芳族聚碳酸酯树脂(A)和丙烯腈-苯乙烯基树脂(B)计, 耐冲击改进剂的含量为0-37质量份, 优选1-20质量份。

若含量超过37质量份, 则在一些情况下, 耐燃性、耐热性和刚度下降。

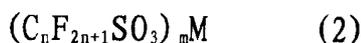
有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐(D)包括各种化合物, 且是各自具有至少一个碳原子的有机酸或有机酸酯的碱金属和碱土金属盐。

关于这一点，有机酸或有机酸酯是有机磺酸、有机羧酸和聚苯乙烯磺酸。

另一方面，碱金属是钠、钾、锂和铯，和碱土金属是镁、钙、锶和钡。在它们当中，优选使用钠、钾和铯的盐。

此外，有机酸的盐可用卤素如氟、氯和溴取代。

在以上所述的各种有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐当中，在有机磺酸的情况下，优选使用分子式(2)表示的全氟链烷磺酸的碱金属盐和碱土金属盐：



其中  $n$  表示整数 1-10； $M$  表示碱金属如锂、钠、钾和铯或碱土金属如镁、钙、锶和钡；和  $m$  表示  $M$  的原子值。

在例如日本专利公开 No. 40445/1972 中所述的化合物相应于上述化合物。

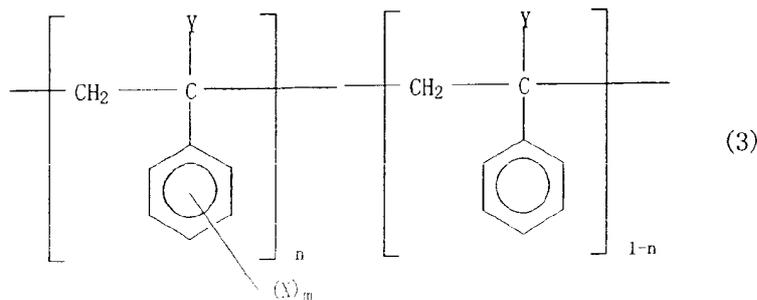
在分子式(2)中，能作为全氟链烷磺酸给出的是例如全氟甲磺酸、全氟乙磺酸、全氟丙磺酸、全氟丁磺酸、全氟甲基丁磺酸、全氟己磺酸、全氟庚磺酸和全氟辛磺酸。

特别优选使用其钾盐。

除此之外，能给出的是有机磺酸例如烷基磺酸、苯磺酸、烷基苯磺酸、二苯基磺酸、萘磺酸、2,5-二氯苯磺酸、2,4,5-三氯苯磺酸、二苯砷-3-磺酸、二苯砷-3,3'-二磺酸、萘三磺酸和其氟取代的化合物和聚苯乙烯磺酸的碱金属盐和碱土金属盐。

特别优选全氟链烷磺酸和二苯磺酸。

接下来，分子式(3)表示的含有磺酸盐基的芳族乙烯基基础树脂可用作聚苯乙烯磺酸的碱金属盐和/或碱土金属盐：



其中 X 表示磺酸盐基；m 表示 1-5；Y 表示氢或具有 1-10 个碳原子的烃基；和 n 表示摩尔比且  $0 < n \leq 1$ 。

关于这一点，磺酸盐基是磺酸的碱金属盐和/或碱土金属盐，和该金属包括钠、钾、锂、铷、铯、铍、镁、钙、锶和钡。

Y 是氢或具有 1-10 个碳原子的烃基，优选氢或甲基。

此外，m 为 1-5，和 n 具有  $0 < n \leq 1$  的关系。

也就是说，芳环可全部或部分被磺酸盐基 (X) 取代，或者未取代的环可包含在其中。

考虑到含有磺酸盐的芳族乙烯基基础树脂的含量，确定为在本发明中获得耐燃性效果的磺酸盐基的取代比，和它应当没有特别限制。一般地，使用取代比为 10-100% 的树脂。

在聚苯乙烯磺酸的碱金属盐和/或碱土金属盐中，含有磺酸盐基的芳族乙烯基基础树脂不应当限制到分子式 (3) 表示的聚苯乙烯树脂，和它可与能和苯乙烯基单体共聚的其它单体共聚。

关于这一点，含有磺酸盐的芳族乙烯基基础树脂的生产方法包括 (1) 其中聚合以上所述的具有磺酸盐基的芳族乙烯基基础单体或其与能和它们共聚的其它单体共聚的方法，和 (2) 其中芳族乙烯基基础聚合物或芳族乙烯基基础聚合物与其它可共聚单体的共聚物或其混合聚合物被磺化和用碱金属盐和/或碱土金属盐中和的方法。

在例如方法 (2) 的情况下，将浓硫酸和乙酸酐的混合溶液加入到聚苯乙烯树脂的 1,2-二氯乙烷溶液中，和加热以使它们反应数小时，从而生产聚苯乙烯的磺化产品。然后，用与磺酸基等摩尔量的氢氧化钾或氢氧化钠中和它，于是可获得聚苯乙烯磺酸钾盐或聚苯乙烯磺酸钠盐。

在本发明中使用的含有磺酸盐的芳族乙烯基基础树脂的重均分子量为 1000-300000，优选 2000-200000。可通过 GPC 方法来测定重均分子量。

作为有机羧酸能给出例如全氟甲酸、全氟甲羧酸、全氟乙羧酸、全氟丙羧酸、全氟丁羧酸、全氟甲基丁羧酸、全氟己羧酸、全氟庚羧酸和全氟辛羧酸，和以上有机羧酸的碱金属盐与碱土金属盐。

碱金属和碱土金属与以上所述的相同。

在有机碱金属盐和有机碱土金属盐中，优选磺酸碱金属盐、磺酸碱土金属盐、聚苯乙烯磺酸碱金属盐和聚苯乙烯磺酸碱土金属盐。

可单独或结合其中的两种或多种使用有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐。

为了进一步提高耐燃性和脱模性能，添加有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐，和以每 100 质量份芳族聚碳酸酯树脂 (A) 和丙烯腈-苯乙烯基树脂 (B) 计，有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐的含量为 0-3 质量份，优选 0.05-1 质量份。

若含量超过 3 质量份，则不仅不再得不到较高的耐燃性，而且物理性能如耐冲击性等下降很大程度。

含有官能团的硅氧烷化合物 (E) 是含有官能团的有机聚硅氧烷化合物，和它是有机聚硅氧烷聚合物和/或具有分子式 (1) 表示的基本结构的共聚物：



其中  $R^1$  表示官能团； $R^2$  表示具有 1-12 个碳原子的烃基；和  $a$  与  $b$  是满足关系  $0 < a \leq 3$ ， $0 \leq b < 3$  和  $0 < a+b \leq 3$  的数。

该官能团含有烷氧基、芳氧基、聚氧亚烷基、氨基、羟基、羧基、硅烷醇基、巯基、环氧基和乙烯基。

在它们当中，优选烷氧基、羟基、氨基、环氧基和乙烯基。

能结合使用有机聚硅氧烷聚合物和/或具有多个上述官能团的共聚物，以及有机聚硅氧烷聚合物和/或具有不同官能团的共聚物。

在有机聚硅氧烷聚合物和/或具有分子式 (1) 表示的基本结构的共聚物中，官能团 ( $R^1$ ) / 烃基 ( $R^2$ ) 通常为 0.1-3，优选 0.3-2。

含有上述官能团的硅氧烷化合物是液体或粉末，和优选在熔融和混合中具有良好的分散度。

例如，粘度为 10-500000cst 的液体化合物可作为其实例给出。

在本发明的聚碳酸酯树脂组合物中，即使含有上述官能团的硅氧烷化合物为液体，它的特征也在于它均匀地分散在组合物内，和它在模塑

过程中或者在模塑制品的表面上很少渗出。

为了进一步提高耐燃性，添加含有官能团的硅氧烷化合物，和以每100质量份芳族聚碳酸酯树脂(A)和丙烯腈-苯乙烯基树脂(B)计，含有官能团的硅氧烷化合物的含量为0-3质量份，优选0.1-2质量份。

若含量超过3质量份，则它引起外观劣化，且耐冲击性和耐热性下降。

用作无机填料(F)的是滑石、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、玻璃纤维、碳纤维和钛酸钾。

在上述无机填料当中，特别优选具有平片状形式的纤维和填料，例如滑石、云母和硅灰石。

滑石是镁的硅酸盐水合物，和可使用商购产品。

可合适地使用使用含碱玻璃、低碱玻璃和无碱玻璃作为原料制备的任何纤维。

上述玻璃纤维不应当特别限制其形式，和可使用具有任何形状的纤维，例如粗纱、缩绒纤维和短切绳股。

玻璃纤维的可商购产品包括CSH-3PA(由Nittobo Co., Ltd. 制备)、T511(由Nippo Electric Glass Co., Ltd. 制备)和MA409C(由Asahi Glass Co., Ltd. 制备)。

此外，使用平均粒径为0.1-50微米的无机填料，和特别合适地使用平均粒径为0.2-20微米的填料。

为了提高刚度和尺寸精度和进一步提高耐燃性，添加无机填料(F)，和以每100质量份芳族聚碳酸酯树脂(A)和丙烯腈-苯乙烯基树脂(B)计，无机填料的含量为0-55质量份，优选0-40质量份，和更优选0-20质量份。

特别是在刚度的提高、尺寸精度、耐燃性和流动性的平衡方面起到重要作用的情况下，含量为3-40质量份，优选3-20质量份，和更优选3-15质量份。

若含量超过55质量份，则耐冲击性、外观、耐燃性和流动性下降。在无机填料当中，玻璃纤维的含量优选5-35质量份，更优选5-

30 质量份。

此外，平片状填料的含量为 1-20 质量份，更优选 3-10 质量份。

结合使用在以上所述含量内的玻璃纤维和平片状填料使得可能显示出高的流动性，同时维持耐燃性和耐热性。

聚氟代烯烃树脂(G)通常是含有氟乙烯结构的聚合物和共聚物，和包括，例如二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯和不含氟的乙烯基单体的共聚物。

优选聚四氟乙烯(PTFE)，和数均分子量优选 500000 或更高，特别优选 500000-10000000。

目前已知的所有类化合物可用作可在本发明中使用的聚四氟乙烯。

在聚四氟乙烯当中，优选具有形成微丝能力的化合物。

具有形成微丝能力的聚四氟乙烯(PTFE)不应当特别限制，和包括例如在 ASTM 标准中分为第 3 类的化合物。

其具体实例包括例如 Teflon 6-J(由 Mitsui Du Pont Fluorochemical Co.,Ltd. 制备)、Polyflon D-1、Polyflon F-103 和 Polyflon F201(由 Daikin Industries ,Ltd. 制备)和 CD076(由 Asahi ICI Fluoropolymers Co.,Ltd. 制备)。

除了以上所述的分为第 3 类的化合物以外，它还包括例如 Argo Flon F5(由 Monte Fluos Co.,Ltd. 制备)和 Polyflon MPA 和 Polyflon FA-100(由 Daikin Industries ,Ltd. 制备)。

可单独或结合其中的两种或多种使用上述聚四氟乙烯(PTFE)。

可例如通过在含水溶剂中，在 1-100psi 的压力和 0-200℃ 的温度，优选 20-100℃ 下，在过二硫化钠、钾或铵存在下，聚合四氟乙烯，从而获得以上所述的具有形成微丝能力的聚四氟乙烯(PTFE)。

为了进一步提高耐燃性(例如，V-0，5V)，添加聚氟代烯烃树脂，和以每 100 质量份芳族聚碳酸酯树脂(A)和丙烯腈-苯乙烯基树脂(B)计，聚氟代烯烃树脂的含量为 0-2 质量份，优选 0.1-1 质量份。

若含量超过 2 质量份，则耐燃性没有与添加量成比例地提高。

在本发明的聚碳酸酯树脂组合物中，为了改进模塑性、耐冲击性、

外观、耐候性和刚度，可将其它合成树脂和弹性体加入到含以上所述的(A) - (G)的组分中。

可同样视需要添加通常用于热塑性树脂的添加剂组分。

能使用例如苯酚基、磷基或硫基抗氧化剂、抗静电剂、聚酰胺聚醚嵌段共聚物(提供永久的抗静电性能)、苯并三唑基或二苯酮基UV吸收剂、受阻胺基光稳定剂(耐候剂)、脱模剂、增塑剂、杀菌剂、相容性促进剂和着色剂(染料、颜料)。

不应当特别限制任选组分的共混量，只要本发明的聚碳酸酯树脂组合物的特征得到保持即可。

接下来将解释本发明的聚碳酸酯树脂组合物的生产方法。

通过以以上所述的比例共混以上所述的各种组分(A) - (G)，和视需要的合适比例的各种任选组分，并捏合它们，从而获得本发明的聚碳酸酯树脂组合物。

可通过其中借助常用装置，例如螺条混合器和鼓式桶进行预混的方法，和其中使用亨舍尔混合机、班伯里密炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机和共捏合机的方法。

通常合适地选择在捏合中的加热温度范围为240 - 300℃。

在上述熔融、捏合和模塑中，优选使用挤塑机，尤其是弯曲类型的挤塑模塑机。

可通过事先与聚碳酸酯树脂或其它热塑性树脂熔融和捏合，也就是说以母炼胶形式添加除聚碳酸酯树脂以外的组分。

可借助以上所述的熔融捏合模塑机，或者通过注塑方法、注射压塑方法、挤塑方法、吹塑方法、加压模塑方法、真空模塑方法和起泡模塑方法，使用所得粒料作为原料，由本发明的聚碳酸酯树脂组合物生产各种模塑制品。

然而，通过以上所述的熔融捏合方法生产粒料状模塑原料，则该粒料特别适合于通过注塑和注射压塑方法生产注塑制品。

在注塑方法中，为了防止外观收缩或减少重量，可采用气体注塑方法。

含本发明的聚碳酸酯树脂组合物的模塑制品在 260℃下(在含有玻璃纤维的情况下为 280℃)优选具有 30 或更高的 SFL(旋流长度, 厚度 2mm)。

由本发明的聚碳酸酯树脂组合物获得的模塑制品用于家用领域或者 OA 设备和电子与电气设备如复印机、传真机、电视机、收音机、收录机、录像机、个人计算机、打印机、电话、信息终端、冰箱和电子烤箱的部件。

#### 实施例

参考实施例和对比例, 更具体地描述本发明, 但无论如何不限制本发明到这些实施例。

#### 生产实施例 1[烷基苯酚(a)的制备]

向配有挡板和搅拌器的反应器中引入原料和催化剂, 其比例为 300 质量份苯酚、110 质量份[苯酚/烯烃=9/1(摩尔比)]1-二十二烯和 11 质量份强酸性聚苯乙烯基磺酸型阳离子交换树脂(Amberlyst 15, 由 Rohm & Haas Co., Ltd. 制备)作为催化剂, 在 120℃下, 在搅拌下进行反应 3 小时。

在反应完成之后, 在减压下通过蒸馏精制反应混合物, 获得烷基苯酚(a)。如此获得的烷基苯酚(a)中的烷基具有 22 个碳原子。

#### 生产实施例 2[PC 低聚物的生产]

将 60kg 双酚 A 溶解在 400 升 5 质量%的氢氧化钠水溶液中, 制备双酚 A 的氢氧化钠水溶液。

然后, 向内径为 10mm 和管长 10m 的管状反应器中经孔板以 138L/h 的流速引入保持在室温下的上述双酚 A 的氢氧化钠水溶液, 和以 69L/h 的流速引入二氯甲烷, 和以 10.7kg/h 的流速以平行流动的方式向其内吹入光气, 使它们继续反应 3 小时。

以上所使用的管状反应器具有双管结构, 和允许冷却水流经夹套部分, 以维持反应液体的排放温度在 25℃下。控制反应液体的 pH 到 10 - 11。

静置如此获得的反应液体, 从而分离并除去水相, 和取出二氯甲烷

相(220升), 获得PC低聚物(浓度: 317g/L)。

以上获得的PC低聚物的聚合度为2-4, 和氯代甲酸酯基的浓度为0.7当量浓度。

生产实施例3[反应性聚二甲基硅氧烷(PDMS)的生产]

使1483g八甲基环四硅氧烷与18.1g 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和35g 86%的硫酸混合, 和在室温下搅拌混合物17小时。

然后, 分离油相, 和向其中加入25g碳酸氢钠, 接着搅拌该混合物1小时。在过滤之后, 在150℃和3Torr ( $4 \times 10^2$ Pa)下真空蒸馏滤液, 除去低沸点物质, 从而获得油状物质。

在90℃的温度下, 将294g以上获得的油状物质加入到60g 2-烯丙基苯酚和0.0014g铂的混合物中, 其中铂具有氯化铂-醇化物络合物形式。

搅拌上述混合物3小时, 同时维持在90-115℃的温度下。

用二氯甲烷萃取所得产物, 和用80%的含水甲醇洗涤3次, 除去过量的2-烯丙基苯酚。在无水硫酸钠上干燥所得产物, 和在最多115℃的温度下真空蒸馏掉溶剂。

通过<sup>1</sup>H-NMR测量, 发现在端基具有苯酚的所得PDMS具有150个二甲基硅烷氧基单元的重复数。

生产实施例4[PC-聚二甲基硅氧烷(PDMS)共聚物PC-2的生产]

将生产实施例3获得的138g反应性聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶解在2升二氯甲烷中, 和将如此制备的溶液与10升以上获得的PC低聚物混合。

向其中加入通过在1升水和5.7ml三乙胺中溶解26g氢氧化钠制备的溶液, 使它们反应, 同时在500rpm和室温下搅拌1小时。

在反应完成之后, 向以上所述的反应体系中添加通过在5升5.2质量%的氢氧化钠水溶液、8升二氯甲烷和96g对叔丁基苯酚中溶解600g双酚A制备的溶液, 使它们反应, 同时在500rpm和室温下搅拌2小时。

在反应完成之后, 向其中添加5升二氯甲烷, 和按序用5升水洗涤、用5升0.03当量浓度的氢氧化钠水溶液碱洗涤、用5升0.2当量浓度的盐酸酸洗涤, 和用5升水洗涤2次。最后, 除去二氯甲烷, 获得片状

## PC-PDMS 共聚物 PC-2。

在 120℃ 下真空干燥如此获得的 PC-PDMS 共聚物 PC-2 24 小时。

粘均分子量为 17200，和 PDMS 的含量为 3.0 质量%。

根据下述工序测定 PDMS 的含量。

### (1) PDMS 的含量

基于在 <sup>1</sup>H-NMR 中，在双酚 A 的异丙基内在 1.7ppm 处观察到的甲基峰与在二甲基硅氧烷内在 0.2ppm 处观察到的甲基峰的强度比，来测定含量。

### 生产实施例 5 [丙烯腈-苯乙烯共聚物 AS-1 的生产]

向配有搅拌器的不锈钢制成的反应器中引入 70 份苯乙烯、30 份丙烯腈、1.0 份磷酸钙、0.03 份 GAFAC GB520 (商品名，分散助剂，由 Toho Chemical Co., Ltd. 制备)、0.6 份过氧化月桂基、1.0 份叔十二烷基硫醇和 200 份离子交换水，在升高到 80℃ 之后进行聚合 6 小时，于是以 98% 的转化率获得特性粘度为 0.6dl/g (在 N,N'-二甲基甲酰胺中 20℃ 下) 的共聚物。

### 实施例 1-15 和对比例 1-10

以表 1、表 2、表 3 和表 4 所示的比例 [组分 (A) 和 (B) 以重量% 表示，和其它组分以 100 质量份包括 (A) 和 (B) 的树脂计的质量份数表示] 混合各组分，并将该混合物喂入到排气式双螺杆挤塑机 (TEM35，由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制备) 中，和在 280℃ 下熔融并捏合，由它生产粒料。

在熔融并捏合之前，将 0.1 质量份 Irganox 1076 (由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 制备) 和 0.1 质量份 Adekastab C (由 Asahi Denka Co., Ltd. 制备) 作为抗氧化剂加入到实施例 1-15 和对比例 1-10 所使用的原料树脂中。

在实施例 6 中，添加 PEP-36 [双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯 (由 Asahi Denka Co., Ltd. 制备)] 替代 Adekastab C (由 Asahi Denka Co., Ltd. 制备)。

接下来，在 120℃ 下干燥以上获得的粒料 12 小时，然后在 260℃ 的模塑温度和 80℃ 的模头温度下注塑，获得试样。

在对比例 5 和对比例 10 中,采用 80℃的干燥温度、240℃的模塑温度和 40℃的模具温度。

使用如此获得的试样和通过各种试验评价性能,和表 1 与表 2 示出了其结果。

以下示出了所使用的模塑材料和性能评价方法。

(A) 芳族聚碳酸酯树脂:

PC-1: FN1700A(由 Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd. 制备), 双酚 A 聚碳酸酯树脂, MFR = 27g/10min(300℃, 负载 1.2kg), 粘均分子量: 17800

PC-2: PC-PDMS, 含有聚二甲基硅氧烷(PDMS)的双酚 A 聚碳酸酯树脂, 粘均分子量: 17200, PDMS 含量: 3.0 质量%, PDMS 链长(n): 150

PC-3: FN1500(由 Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd. 制备), 双酚 A 聚碳酸酯树脂, MFR = 36g/10min(300℃, 负载 1.2kg), 粘均分子量: 14300

PC-4: FN1900A(由 Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd. 制备), 双酚 A 聚碳酸酯树脂, MFR = 19g/10min(300℃, 负载 1.2kg), 粘均分子量: 19500

(B) 丙烯腈-苯乙烯树脂

AS-1: 丙烯腈-苯乙烯共聚物, MFR = 38g/10min(200℃, 负载 5kg)

AS-2: 丙烯腈-苯乙烯共聚物, BS-218(由 Nippon A & L Co.,Ltd. 制备), MFR = 18g/10min(200℃, 负载 5kg)

AS-3: 丙烯腈-苯乙烯共聚物, 290FF(由 Technopolymer Co.,Ltd. 制备), MFR = 15g/10min(200℃, 负载 5kg)

AS-4: 丙烯腈-苯乙烯共聚物, 290N(由 Technopolymer Co.,Ltd. 制备), MFR = 3.5g/10min(200℃, 负载 5kg)

(C) 耐冲击改进剂:

HIPS: 高抗冲聚苯乙烯, IT44(由 Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd. 制备); 通过用苯乙烯接枝聚合聚丁二烯制备的树脂; 橡胶含量 = 10 质量%, MFR = 8g/10min(200℃, 负载 5kg)

弹性体-1: EXL2603(由 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. 制备)

弹性体-2: C223A(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制备)

ABS-1: 丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物; B600N(由 Ube Cycon Co., Ltd. 制备), 橡胶含量: 60 质量%

B600N(由 Ube Cycon Co., Ltd. 制备), 橡胶含量: 60 质量%

ABS-2: 丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物; AT-05(由 Nippon A & Co., Ltd. 制备), MFR = 5.2g/10min(200℃, 负载 5kg)

(D) 有机碱金属盐和/或有机碱土金属盐

金属盐 1: 聚苯乙烯磺酸钠(由 Lion Corporation 制备)

(E): 含有官能团的硅氧烷化合物:

硅氧烷: 甲基氢硅氧烷; X40-2664F(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制备)

(F) 无机填料:

滑石: TP-A25(由 Fuji Talc Ind. Co., Ltd. 制备), 平均粒径: 4.9 微米

玻璃纤维: MA409C(由 Asahi Glass Fiber Co., Ltd. 制备)

(G) 聚氟烯烃树脂:

PTFE: CD076(由 Asahi Glass Fluoropolymers Co., Ltd. 制备)

(H) 磷基阻燃剂: PFR(由 Asahi Denka Co., Ltd. 制备); 间苯二酚(磷酸二苯酯)

性能评价方法

(1) SFL(旋流长度)

在  $80\text{kg}/\text{cm}^2$  (7.84MPa) 的注射压力、260℃ 的模塑温度(当含有玻璃纤维时为 280℃), 80℃ 的模具温度和 2mm 的厚度条件下进行测量。在对比例 5 和对比例 10 中设定模具温度为 40℃。

(2) IZOD(悬臂梁式抗冲击强度)

在 23℃ 下基于 ASTM D256 来测量。测试厚度为 1/8 英寸的 5 个样品, 测定其平均值。单位:  $\text{kJ}/\text{m}^2$

(3) HDT(热变形温度, 1.83MPa)

基于 ASTM D648 来测量。单位：℃

(4) 弯曲模量 (MPa)

基于 ASTM D 790 来测量。单位：MPa

(5) 可燃性

基于 UL94 燃烧试验来测量。

样片厚度：1.5mm。根据 Underwriters Laboratory Subject 94 进行垂直燃烧试验。

表 1

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
组 合 物	PC-1	70	70	70	70	68	85	70
	PC-2	15	15	15	15	16	0	15
	AS-1	15	15	0	0	16	15	15
	AS-2	0	0	15	0	0	0	0
	AS-3	0	0	0	15	0	0	0
	AS-4 (比较)	0	0	0	0	0	0	0
	HIPS	0	0	0	0	0	0	0
	弹性体-1	3	0	3	3	0	3	0
	弹性体-2	0	3	0	0	0	0	0
	ABS-1	0	0	0	0	5	0	0
	ABS-2	0	0	0	0	0	0	0
	金属盐	0	0	0	0	0	0.1	0
	硅氧烷	0	0	0	0	0	0.3	0
	滑石	5	5	5	5	5	5	0
	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
评 价	SFL (260℃, 厚度 2cm)	36	36	33	31	36	36	37
	IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	48	48	50	55	46	46	8
	HDT (1.83MPa 负载)	118	118	118	119	118	117	120
	耐燃性 (1.5mm, UL94)	V-1						

表 2

		对比例				
		1	2	3	4	5
组 合 物	PC-1	70	62	82	81	88
	PC-2	15	16	18	19	0
	AS-1	0	0	0	0	0
	AS-2	0	0	0	0	0
	AS-3	0	0	0	0	12
	AS-4 (比较)	15	22	0	0	0
	HIPS	0	0	0	19	0
	弹性体-1	3	3	0	3	4
	弹性体-2	0	0	0	0	0
	ABS-1	0	0	0	0	0
	ABS-2	0	0	18	0	0
	金属盐	0	0	0	0	0
	硅氧烷	0	0	0	0	0
	滑石	5	5	5	5	5
	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
磷基阻燃剂 (PFR)	0	0	0	0	8	
评 价	SFL (260℃, 厚度 2cm)	26	30	31	32	37 (240℃)
	IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	50	48	55	50	30
	HDT (1.83MPa 负载)	119	116	120	118	80
	耐燃性 (1.5mm, UL94)	V-1	V-2 熄灭	V-2 熄灭	V-2 熄灭	V-0

根据表 1 所示结果可发现,通过使用具有高熔体流动速度的组分(B)可获得流动性得到改进同时保持耐燃性和耐热性的非卤素非磷化合物的聚碳酸酯树脂组合物。

此外，添加组分(C)使得可在没有降低耐燃性的情况下提高耐冲击性。

根据表 2 中对比例 1 和 2 中获得的结果可发现，具有熔体流动速度低的丙烯腈-苯乙烯树脂提供的流动性提高的效果较小且当增加添加量时耐燃性下降。

此外，根据对比例 3 和 4 中获得的结果可发现，仅仅添加组分(C) (HIPS 和 ABS)可提高流动性和抗冲击强度，但降低耐燃性。

在对比例 5 中添加磷基阻燃剂，因此耐燃性优良，但耐热性非常低。

表 3

		实施例							
		8	9	10	11	12	13	14	15
组 合 物	PC-1	0	0	66	88	0	0	0	0
	PC-2	0	0	22	0	0	0	0	0
	PC-3	94	0	0	0	94	94	94	94
	PC-4	0	88	0	0	0	0	0	0
	AS-1	6	12	12	0	6	6	6	6
	AS-2	0	0	0	12	0	0	0	0
	AS-4(比较)	0	0	0	0	0	0	0	0
	弹性体-1	7	7	7	7	5	0	0	0
	弹性体-2	70	70	70	70	0	5	0	0
	ABS-1	0	0	0	0	0	0	5	0
	ABS-2	0	0	0	0	0	0	0	5
	金属盐	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅氧烷	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	玻璃纤维	10	10	10	10	10	10	10	10
	滑石	5	5	5	5	5	5	5	5
	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评 价	SFL (280℃, 厚度 2cm)	37	33	35	35	35	35	36	36
	IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	5	10	10	8	12	12	10	10
	HDT (1.83MPa 负载)	135	137	136	136	135	135	135	135
	弯曲模量 (MPa)	4300	4500	4500	4400	4200	4200	4100	4100
	耐燃性 (1.5 mm, UL94)	V-0							

表 4

		对比例				
		6	7	8	9	10
组 合 物	PC-1	0	70	0	0	0
	PC-2	0	24	0	0	0
	PC-3	94	0	100	100	0
	PC-4	0	0	0	0	100
	AS-1	0	0	0	0	0
	AS-2	0	0	0	0	0
	AS-4(比较)	6	6	0	0	0
	弹性体-1	0	0	0	0	14
	弹性体-2	0	0	0	0	0
	ABS-1	0	0	0	0	0
	ABS-2	0	0	31	0	0
	金属盐	0.1	0	0.1	0.1	0
	硅氧烷	0.3	0.3	0.3	0.3	0
	玻璃纤维	10	10	10	10	14
	滑石	5	5	5	5	0
	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
磷基阻燃剂(PFR)	0	0	0	0	14	
评 价	SFL(280℃, 厚度 2cm)	28	26	33	28	48
	IZOD(kJ/m <sup>2</sup> )	5	10	12	5	10
	HDT(1.83MPa 负载)	135	136	133	136	90
	弯曲模量(MPa)	4100	4200	4100	4200	4200
	耐燃性(1.5 mm, UL94)	V-0	V-0	V-2 熄灭	V-0	V-0

根据表 3 所示的结果可发现, 通过使用具有高的熔体流动速度的组分(B), 可获得流动性得到改进同时保持耐燃性、耐热性和刚度的非卤素非磷化合物的玻璃纤维增强的聚碳酸酯树脂组合物。

根据表 4 中对比例 6 和 7 中获得的结果可发现, 具有熔体流动速度低的丙烯腈-苯乙烯基树脂提供的流动性提高的效果较小。

此外, 根据对比例 8 中获得的结果可发现, 仅仅添加组分 (C) (ABS) 使得可能提高流动性和抗冲击强度, 但降低耐燃性。

此外, 根据对比例 9 中获得的结果可发现, 仅仅降低聚碳酸酯树脂的分子量提供流动性提高的效果较小。

根据对比例 10 中获得的结果可发现, 磷基阻燃剂赋予聚碳酸酯树脂组合物非常优良的流动性和耐燃性, 但耐热性非常低。

本发明的聚碳酸酯树脂组合物使用在 200℃ 和 5kg 的负载的的熔体流动速度 (MFR) 为 5 或更高的丙烯腈-苯乙烯基树脂作为组分 (B), 因此不含卤素和磷作为阻燃剂组分, 和它的流动性优良, 同时保持耐燃性、耐热性和耐冲击性。